

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 93

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES JEMINET

Docteur - Ingénieur

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES PHÉNYLTHIO-
ET PHÉNYLSULFONYL-MÉTHANES
ROLE DU SYSTÈME S-C-S

DEUXIÈME THÈSE :

"Propositions données par la Faculté"

Soutenues le 14 Janvier 1969 devant la commission d'examen

MM. R. RAMBAUD : *Président*

A. KERGOMARD
J. THOMAS
J. METZGER
H. LUMBROSO

} *Membres
du Jury*

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 93

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES JEMINET

Docteur - Ingénieur

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES PHÉNYLTHIO-
ET PHÉNYLSULFONYL-MÉTHANES
ROLE DU SYSTÈME S-C-S

DEUXIÈME THÈSE :

"Propositions données par la Faculté"

Soutenues le 14 Janvier 1969 devant la commission d'examen

MM. R. RAMBAUD : *Président*

A. KERGOMARD	}	<i>Membres du Jury</i>
J. THOMAS		
J. METZGER		
H. LUMBROSO		

CHAP. 5
UNIVERSITE DE
LEIDEN

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT FERRAND

PAR

M. J. J. J.

DOCTEUR EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

ET

DOCTEUR EN MÉDECINE



THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT FERRAND
PAR M. J. J. J.

DOCTEUR EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

ET DOCTEUR EN MÉDECINE

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT FERRAND

PAR M. J. J. J.

FACULTE DES SCIENCES DE CLERMONT-FERRAND

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	T
M. LOISEAU Jean	Botanique	TP
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique Générale	T
M. HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T
		T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
M ^{le} DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Zoologie
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. GRAIN Jean	Zoologie
M ^{me} BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean Pierre	Zoologie
M. VELLE Y G.	Psychologie-Physiologique
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE THANH Phong	Mathématiques
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

M^{me} CHOPART Marie-Louise

Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT - P R O P O S

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique 3 de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGOMARD. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre reconnaissance pour la constante bienveillance avec laquelle il a suivi ces recherches et la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Monsieur le Professeur RAMBAUD, notre parrain de recherches, nous fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien agréer l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur THOMAS qui nous a fait l'honneur de participer au jury et avec qui nous avons eu de fructueuses discussions à propos de notre second sujet.

Monsieur METZGER, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille, bien voulu nous faire l'honneur de venir juger ce travail, il nous est agréable de l'en remercier.

Nous devons à Monsieur LUMBROSO, Maître de Recherches au C.N.R.S., le pouvoir présenter dans ce travail une étude conformationnelle de nos produits ; nous l'en remercions très sincèrement, ainsi que de l'honneur qu'il nous fait en participant à ce jury.

Nous ne saurions oublier nos camarades du laboratoire dont nous avons si souvent pu apprécier l'esprit d'entraide et de collaboration scientifique.

Nos remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique qui a bien voulu nous accepter parmi ses chercheurs.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : Spectres ultraviolets des mono-, bis-, tétrakis (phénylthio) méthanes.....	3
I - Introduction.....	4
II - Thioanisoles.....	7
III -, Sulfures et étheroxydes géminés aromatiques....	16
IV - Etude d'un mercaptal à structure rigide.....	25
V - Conclusion.....	27
DEUXIEME PARTIE : Etude des mono-, bis-, tris (phénylesulfonyl) méthanes.....	30
Premier chapitre : Introduction théorique.....	31
Deuxième chapitre : Spectres ultraviolets.....	36
I - Phénylesulfonyleméthanes.....	36
II - Bis (phénylesulfonyl) méthanes.....	42
III - Tris (phénylesulfonyl) méthanes.....	47
IV - Spectres des gem di- et trisulfones en milieu basique.....	50
Troisième chapitre : Moments dipolaires et conformations préférentielles.....	59
I - Conformation du mésitylsulfonyleméthane.....	60
II - Moments dipolaires des phénylesulfonyleméthanes..	62
III - Configuration spatiale des gem-trisulfones.....	68
Quatrième chapitre : Spectres infrarouges.....	72
I - Introduction.....	72
II - Résultats.....	74
III - Etude du dédoublement de ν_1 pour les bis (phé- nylsulfonyl) méthanes.....	85
CONCLUSION GENERALE.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	98

TABLE DES MATIERES

(suite)

TROISIEME PARTIE : Methodes de mesures et preparations.....	103
Premier chapitre : Methodes de mesures.....	104
Deuxieme chapitre : Methodes de preparation	108
I - Principes de preparations.....	108
II - Modes operatoires pour la preparation des composes etudies dans la premiere partie.....	110
III - Modes operatoires pour la preparation des composes etudies dans la seconde partie.....	118
BIBLIOGRAPHIE (Partie experimentale).....	124

ETUDE DE QUELQUES PHENYLTHIO-

ET PHENYLSULFONYL-METHANES

ROLE DU SYSTEME -S-C-S-

INTRODUCTION GENERALE

Dans le vaste domaine de recherches des sulfones, les gem-disulfones et gem-trisulfones ont déjà donné lieu à quelques travaux se rapportant surtout à leur possibilité de dissociation, mais peu d'études concernant leurs propriétés spectrales ou conformationnelles. La stéréochimie des carbanions bis(sulfonyl)méthanique et tri(sulfonyl)méthanique fait au contraire l'objet de recherches récentes.

Nous nous sommes proposé d'essayer de combler cette lacune en étudiant quelques-unes des propriétés physico-chimiques des bis(phénylsulfonyl)méthanes et tris(phénylsulfonyl)méthanes dont peu de représentants sont par ailleurs décrits dans la littérature. La méthode de préparation mise au point pour ces composés nécessite l'obtention comme intermédiaire de synthèse des sulfures correspondants, ceux-ci sont aussi étudiés pour des raisons que nous allons préciser.

Dans les deux cas les séries monofonctionnelles sont utilisées comme éléments de comparaison.

Dans la première partie de notre mémoire nous décrivons les spectres ultraviolets en solution des composés $(X-C_6H_4-S)_nCH_{4-n}$ ($n = 1,2,3,4$) dans le but de déterminer l'influence des interactions entre atomes de soufre non liés. Ce phénomène d'interaction a été envisagé par quelques auteurs (1) (2a) pour les gem-thioéthers aliphatiques ; nous avons vu dans notre étude la possibilité d'examiner un aspect de ce phénomène.

La seconde partie est consacrée à l'étude des sulfones $(X-C_6H_4-SO_2)_nCH_{4-n}$ ($n = 1,2,3$) ; le cas où $n = 4$ ne peut pas être envisagé, la préparation des composés de ce type s'avérant irréalisable (3).

Le premier chapitre est constitué par une brève introduction théorique se rapportant aux cas de conjugaison du groupement sulfone.

Les spectres ultraviolets des composés déterminés en milieu neutre et basique sont décrits dans un deuxième chapitre. La conjugaison dans les molécules est examinée pour les différents cas.

Le troisième chapitre se rapporte à l'interprétation des moments dipolaires mesurés pour les molécules substituées les plus intéressantes. Des conformations préférentielles sont proposées.

Enfin, les deux vibrations de valence dans l'infrarouge du groupement $> \text{SO}_2$ sont étudiées dans un quatrième chapitre, un certain nombre d'anomalies sont décelées pour la vibration symétrique.

Les méthodes expérimentales de mesures et les modes opératoires pour les préparations font l'objet d'une troisième partie. Les constantes de tous les produits préparés sont données dans une série de tableaux.

P R E M I E R E P A R T I E
=====

ETUDE DES MONO-, BIS-, TRIS-, TETRAKIS

(PHENYLTHIO) METHANES

SPECTRES ULTRAVIOLETS

I - INTRODUCTION

D'une manière générale, le soufre dans les sulfures organiques divalents utilise deux de ses orbitales 3p pour former des liaisons σ . Les deux paires électroniques non partagées conservent presque complètement leur caractère atomique, elles occupent les orbitales 3s et 3p (4) (5) (fig. I-1)

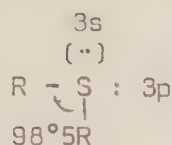
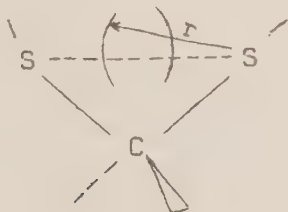


fig : I-1

Les sulfures aliphatiques simples R_2S présentent dans l'ultra-violet des maximums d'absorption prononcés dans la région 214-194 nm (ϵ variant entre 1500 et 4000 suivant R), soit en solution, soit à l'état de vapeur. L'origine exacte de ces transitions est discutée. Il semble que le travail le plus récent sur ce sujet concilie toutes les hypothèses (6) en montrant, par l'étude de la symétrie des états électroniques impliqués, que les transitions concernées sont à la fois attribuables à un passage électronique $n \rightarrow 3d$ (ou $4s$) (transition de RYDBERG) et $n \rightarrow \sigma^*$, σ^* constituant une orbitale antiliante de la liaison R-S.

Dans une molécule comportant simultanément deux, trois ou quatre atomes de soufre sur le même atome de carbone, les sphères de VAN DER WAALS des atomes de soufre s'interpénètrent d'une manière importante si on admet un angle valenciel S-C-S voisin de 109° comme dans la figure I-2



$$\begin{array}{ll}
 C - S = 1,81 \text{ \AA}^\circ \\
 S \dots S & 2,90 \text{ \AA}^\circ \\
 r = 1,85 \text{ \AA}^\circ
 \end{array}$$

fig : I-2

On peut supposer que de telles interactions sont susceptibles d'influencer les propriétés générales de ces composés en particulier leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet.

FEHNEL et CARMACK(1) les premiers, dès 1949, notent la présence d'une bande d'absorption spécifique vers 235-240 nm (ϵ voisin de 700) dans les spectres électroniques des bis(alcylthio)méthanés $(R-S)_2CHR'$. Les auteurs expliquent la présence de ces bandes par la participation de structures d'hyperconjugaison I-3a et cycliques à trois atomes I-3b :

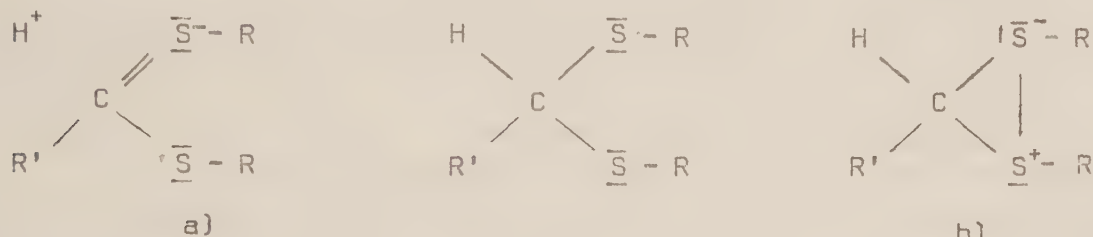


fig : I - 3

JAFFE et ORCHIN en 1962 (2a) proposent l'explication théorique suivante pour cette absorption propre aux sulfures géminés :

La taille importante des atomes de soufre et la diffusion de leurs orbitales 3d (vacantes) permettent d'envisager une interaction où celles-ci sont impliquées, conduisant à des orbitales moléculaires (g) (fig I-4) de plus basse énergie que les orbitales de départ. Alors un électron peut être promu à partir d'une paire libre de chaque atome de soufre vers ces orbitales moléculaires de combinaison en exigeant un apport d'énergie inférieur à celui qui est nécessaire pour un sulfure simple.

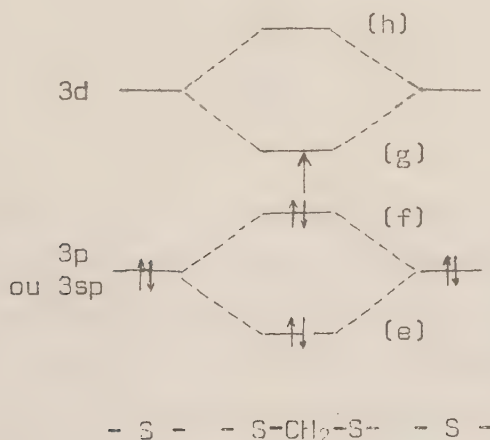


fig : I-4

Le domaine d'étude de ce phénomène est élargi en 1966 par CUMPER et ses collaborateurs (7) qui déterminent les spectres ultraviolets de composés du type $\text{Me}_{4-n}\text{X}(\text{SMe})_n$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) ($n = 1, 2, 3, 4$). Les auteurs identifient deux transitions centrées respectivement vers 200 nm et 230-240 nm ; la première se rapporte à chaque atome de soufre pris isolément, et la seconde est due aux interactions S...S. L'intensité de la bande d'interaction croît avec n, celle de l'autre bande décroît dans le même temps.

La réactivité des mercaptals suscite aussi un intérêt scientifique marqué. On sait que les atomes de soufre se comportent en présence de bases fortes, telles que les amidures alcalines, comme des accepteurs d'électrons capables de stabiliser un carbanion sur le carbone qui les porte et permettre ainsi des réactions de substitution nucléophile sur ce carbone. Ceci a été mis en évidence par ARENS dès 1953 (8), et repris dans des travaux récents de COREY (9) et ROSTHEIN (10). Cette propriété permet un certain nombre de réactions de synthèse nouvelles.

Dans une étude importante publiée en 1964, OAE et ses collaborateurs (11) montrent qu'on peut établir une relation empirique entre la réactivité de ces composés et leur domaine d'absorption dans l'ultraviolet. Ainsi la vitesse d'échange isotopique de l'hydrogène labile qui donne lieu à la formation du carbanion intermédiaire (schématisé fig. I-5 pour un gem-tri-sulfure)



fig : I-5

est la plus rapide pour les mercaptals dont le maximum d'absorption est situé le plus loin vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire pour les mercaptals cycliques où la symétrie est vraisemblablement la plus favorable à une interaction entre les orbitales 3d.

Les auteurs proposent comme écriture du chromophore dans ces composés à l'état photoexcité une structure essentiellement "singulet-diradicalique".

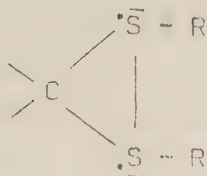


fig : I-6

Cette interprétation est voisine de l'explication théorique avancée par JAFFE et ORCHIN.

Des compléments à ce travail sont apportés très récemment par l'étude de la dissociation d'acides carboxyliques du type $(R-S)_2CHCO_2H$ (12)

Un certain nombre de ces travaux ont été publiés au cours de notre propre étude, mais l'ensemble nous permet maintenant une interprétation plus précise des spectres ultraviolets des sulfures géminés aromatiques en rapport d'une part avec le problème du chromophore benzène-soufre, d'autre part avec celui de l'interaction des atomes de soufre.

Les composés étudiés sont des méthanes substitués qu'on peut écrire sous la forme :



Dans le cas où $n = 1$, il s'agit de la série des thioanisoles dont les spectres pour un certain nombre sont bien connus (voir tableau I-1). Mais l'interprétation de ceux-ci diffère selon les auteurs, ces divergences sont résumées dans un article récent de CAGNIANT (13) elles portent en particulier sur l'origine des bandes B_2 et C (voir plus loin). C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de revenir sur ce problème. Nous étudions ensuite les séries $n = 2, 3, 4$ et nous comparons leurs spectres avec ceux de quelques composés oxygénés homologues. Le spectre d'un gem-disulfure à structure rigide du type paracyclophanique fait ensuite l'objet d'une étude particulière. L'ensemble de nos résultats nous permet de tirer certaines conclusions quant à l'influence des interactions entre les atomes de soufre.

II - THIOANISOLE :

A - Généralités sur les spectres des composés du benzène :

Les trois principales transitions se rapportant au spectre ultraviolet du benzène sont centrées respectivement vers (2b) :

			nomenclature utilisée dans le mémoire
	180 nm	ϵ voisin de 40 000	seconde bande primaire
domaine d'étude	{ 203 nm	$\epsilon = 7\ 400$	bande primaire
	{ 256 nm	$\epsilon = 200$	bande secondaire (structure vibrationnelle apparente)

Si le noyau aromatique est mono- ou disubstitué (seuls cas considérés dans cette partie) le problème de l'attribution des bandes observées dans les spectres électroniques n'est pas totalement résolu et les publications expérimentales ou théoriques sur ce sujet sont encore nombreuses. On peut cependant retenir l'idée générale suivante (14) :

Dans les hydrocarbures insaturés substitués il existe trois sortes de configurations électroniques susceptibles d'intervenir dans les transitions :

a) les configurations électroniques possibles du squelette carboné qui le caractérisent.

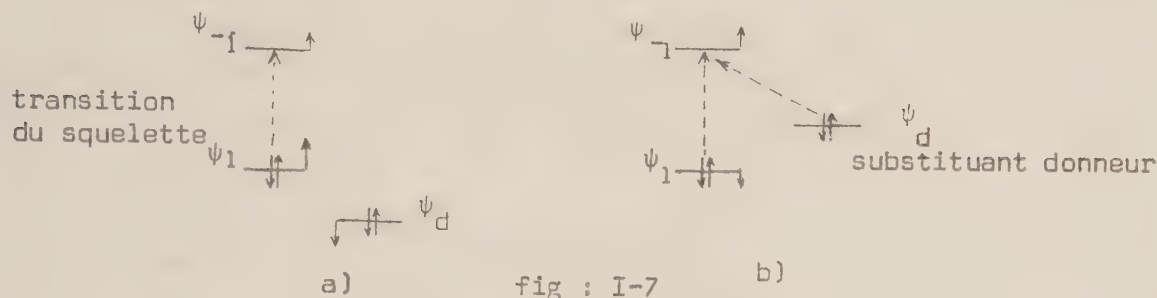
b) les configurations électroniques possibles relatives aux substituants.

c) les configurations électroniques possibles résultant des interactions entre les électrons du squelette et ceux des substituants donnant lieu en particulier aux états de transfert de charge, ceux-ci proviennent du passage d'électrons du squelette aux substituants ou inversement.

On considère que les transitions se rapportant à l'hydrocarbure qui se produisent initialement entre les états de base et excités du squelette carboné changent parce que des interactions ont lieu entre les configurations électroniques du squelette carboné elles-mêmes ou avec celles du substituant ou encore avec les états de transfert de charge. Ceci se traduit par des variations des bandes d'absorption en position (énergie de la transition) et en intensité (probabilité de la transition).

Les substituants sont classés en donneurs ou accepteurs d'électrons par rapport à l'hydrocarbure insaturé (15). Les donneurs ont des orbitales de symétrie occupées d'énergie relativement élevée. La force donneur croît en fonction de la décroissance du potentiel d'ionisation du substituant. Par exemple $-NMe_2 > -NH_2 > -I > -S-$ ont des potentiels d'ionisation faibles et sont des donneurs importants (fig : I-7b) ;

OH et OMe sont modérément forts, les groupements alcoyles et les halogènes sont des donneurs assez faibles (fig : I-7a)



Les accepteurs ont des orbitales π vacantes de basse énergie, le groupement $-\text{NO}_2$ est l'un des plus forts substituants de cette catégorie.

Dans les spectres électroniques l'effet inductif du substituant joue un rôle moindre par rapport à son effet mésomère (2b).

En ce qui concerne le spectre du benzène : DOUB et VAN DEN BELT (16) ont montré que la présence d'un substituant donneur ou accepteur provoque un effet de déplacement des bandes primaire et secondaire suivant un rapport assez constant :

- vers les plus grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome)
- en augmentant l'intensité de celles-ci (effet hyperchrome).

La présence de deux substituants en position 1-4 sur un même cycle aromatique entraîne des variations du spectre du benzène :

- légèrement supérieures à celles observées pour le composé mono-substitué donnant lieu à la plus grande modification du spectre, si les substituants sont de même nature.
- très supérieures si les substituants sont de nature opposée, il y a exaltation de la conjugaison par un mécanisme accru donneur... accepteur.

Lorsqu'il s'agit d'un substituant à caractère donneur très marqué ($-\text{NMe}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{S}-$) il y a plus de deux transitions intenses dans la région 200-300 nm, parce que le substituant intervient directement dans la modification du spectre en donnant naissance en particulier à des transferts de charge à partir de ses doublets libres ; c'est le cas de la figure I-7b. La simple théorie de la perturbation du spectre du squelette carboné n'est plus applicable (17).

B - Spectres des thioanisoles :

1° - Spectres en solution

Les maximums des spectres mesurés en solution dans le cyclohexane sont réunis dans le tableau I-1. Ils sont caractérisés par trois régions d'absorption dont les limites peuvent être fixées ainsi :

200 - 230 nm

230 - 275 nm

275 - 300 nm (exemple courbe 4)

La bande A de la première région a son maximum situé entre 209 et 230 nm suivant les substituants, son coefficient d'extinction molaire ϵ au maximum varie entre 7 500 et 10 000. Cette bande apparaît souvent sous forme d'une inflexion. La deuxième région est caractérisée par la présence d'une bande nettement définie B_2 sensiblement plus intense que A, centrée entre 255-265 nm et 338 nm pour le nitro-4 thioanisolé. ϵ est compris entre 9 500 et 14 000. Dans cette même région, pour quelques cas, il apparaît une autre bande B_1 . Sur le côté des grandes longueurs d'ondes dans la troisième région, il existe une bande C partiellement recouverte dont le point d'inflexion varie entre 282 et 296 nm, ϵ est voisin de 1000.

Les valeurs obtenues dans le cyclohexane sont très proches de celles mesurées dans l'éthanol par les auteurs et par nous. Il n'est donc pas nécessaire de reproduire le tableau des valeurs pour ce solvant.

2° - Spectres en phase vapeur

En raison des divergences signalées, il nous a paru intéressant de connaître le comportement spectral de ces composés en dehors de toute influence des molécules d'un solvant.

C'est pourquoi nous avons déterminé les spectres de quelques thioanisoles à l'état de vapeur pour les plus volatils (X = H, 4F, 4Me) dans la région 195-300 nm. Cette étude révèle un certain nombre de points nouveaux et permet ainsi de proposer une interprétation qualitative des spectres.

Sur la courbe n° 1 (GR : I-1) donnée pour le thioanisolé, on observe une première transition mal définie vers 200 nm, puis une transition fine à 209 nm, elle est située à 212 nm pour le fluoro-4 thioanisolé

Substituents	Bande			Bande C	Littérature
	Bande A	B ₁	B ₂		
	λ max (log ϵ) nm	λ max (log ϵ) nm	λ max (log ϵ) nm	λ max (log ϵ) nm	
H	(213) (3,95)		255 (3,98)	(282) (3,04)	Et (18) Cy (19) Is (5)
4-F	(212) (3,87)		252,5 (3,88)	peu mesurable	
4-CH ₃	(209) (4,12)	(232) (3,59)	257 (4,00)	(287) (2,95)	Et (18)
4-Cl	(217) (3,84)		261 (4,14)	(292) (3,02)	Et (20a)
4-Br	(218) (3,87)	233 (3,59)	263 (4,18)	(292) (3,04)	
3-Br	218 (4,21)		259 (4,01)	peu mesurable	
2 Br	216 (4,31)	249 (3,87)	257 (3,92)	278 (3,18) structure 288 (3,16) vibrationnelle 297 (3,04)	
4-OCH ₃	230,5 (3,88)		259 (3,89)	(282) (3,02)	Cy (19)
* 4-NO ₂	218 (3,84)		338 (4,13)		Et (18) Is (5)

TABLEAU I-1 : SPECTRES U.V. DES THIOANISOLÉS (CYCLOHEXANE)

(λ) = inflexion dans la courbe d'absorption

Et = éthanol

Cy = cyclohexane

Is = Isocotane

* mesuré dans le dioxanne (solubilité)

et 209 nm pour le méthyl-4 thioanisole. Dans la deuxième région apparaissent deux bandes d'intensités voisines identifiables à B_1 et B_2 .

La position du maximum de B_2 est voisine de celle mesurée en solution (tableau I-2), on peut donc penser que B_1 est absente ou mal définie dans ce dernier cas, soit parce que l'influence du solvant (même non polaire) exerce sur elle un effet de déplacement vers le rouge supérieur soit parce que la bande B_2 est elle-même modifiée par un effet hyperchrome plus important, les deux hypothèses aboutissant à un recouvrement de la bande B_1 . La seconde hypothèse est la plus vraisemblable, si l'on se réfère à l'élargissement important de B_2 observé en solution et à son intensité relative par rapport aux autres bandes présentes.

La bande C a une structure vibrationnelle prononcée, celle-ci est nettement mise en évidence si on opère à une concentration de vapeur plus grande (courbe 2).

MANGINI, TROMBETTI et ZAULI (17) ont publié en même temps que nous (21) une étude plus générale sur les spectres des benzènes monosubstitués en phase vapeur ; leurs conclusions quant à l'influence du solvant sur les bandes B_1 et B_2 du thioanisole et la nature vibrationnelle de C sont identiques. Les auteurs ont même partiellement résolu la structure vibrationnelle de C grâce à une technique microphotométrique, l'origine de la transition (0-0) est située vers 290 nm, ce qui permet de classer du point de vue théorique le radical thioanisyle comme un donneur d'électrons voisin du groupement amine.

Substituant	phase gazeuse		solution cyclohexane
	B_1	B_2	B_2
H	239,5 nm	251,5 nm	255 nm
4 - F	237	252,5	252,5
4 - CH ₃	243	255,5	257

TABLEAU I-2 : Spectres U.V. des thioanisoles

région 230-275 nm

3° - Interprétation des spectres :

Il n'est actuellement pas possible d'attribuer une origine certaine à toutes les bandes du spectre, en fait les transitions de la région 200-230 nm ne sont discutées que dans les travaux récents et leur origine reste à déterminer avec précision.

a) Considérons en premier lieu le cas des thioanisoles substitués en 4 ou non substitués.

La bande C montre en phase gazeuse un important contour vibrationnel, il est peu douteux qu'il s'agit de la bande secondaire du benzène, l'étude de sa structure fine par les auteurs italiens (17) le confirme. Elle est partiellement recouverte pour les spectres en solution.

Dans cette hypothèse la bande B₂, la plus caractéristique du spectre peut être considérée comme une bande de transfert de charge $3p_s^\pi \rightarrow 2p_{\text{benzène}}^\pi$ *ce mécanisme a lieu essentiellement à l'état excité*. La paire libre du soufre est engagée dans un chromophore à 8 électrons π benzène-soufre. Le recouvrement latéral des orbitales de symétrie π joue un rôle important pour cette transition, ceci implique qu'elle est sensible aux effets de torsion stérique autour de la liaison C_{Ar} - S comme nous allons le vérifier. L'exaltation de conjugaison très importante observée pour le nitro-4 thioanisol sur cette bande confirme le rôle important du donneur de soufre. Quant à B₁ les auteurs italiens (17) l'attribuent à un état dissociatif de la liaison S-CH₃ sans autre précision.

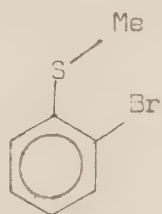
La bande A présente en phase vapeur un maximum aigu, c'est pourquoi son origine pourrait être identique à la transition observée en série aliphatique vers la même longueur d'onde, mais avec une intensité plus faible (voir I-introduction).

Dans l'isooctane, il existe pour le thioanisol une bande supplémentaire A' légèrement plus intense que A vers 208 nm ($\log \epsilon = 4,07$). La grande absorption du cyclohexane dans cette région ne permet pas de l'observer. Celle-ci serait en fait la bande primaire du benzène peu déplacée (5). Cette transition de grande énergie serait ainsi peu perturbée, contrairement aux principes théoriques généralement admis (15).

A notre sens, l'étude des spectres, en phase vapeur, de différents thioanisoles substitués pourrait apporter des précisions supplémentaires ; la réalisation de ce travail pose un problème essentiellement technique.

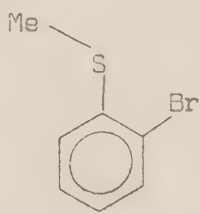
b) Examinons en second lieu l'influence due à la position du substituant (en l'occurrence Br) sur les spectres. Les différences spectrales entre les trois isomères étudiés sont notables : la bande de transfert de charge B₂ subit un effet de déplacement hypsochrome (vers le bleu) et hypochrome (décroissance de l'intensité) dans le sens para (courbe 4) méta (courbe 5), ortho (courbe 6). On observe l'effet inverse pour la bande A située vers les plus courtes longueurs d'ondes.

L'aspect du spectre du bromo-2 thioanisole présente des points intéressants. D'après une étude du moment dipolaire de ce composé effectuée par LUMBROSO et PASSERINI (22) des deux conformations possibles cis et trans (fig : I-8)



cis

fig : I-8



trans

Seule la conformation trans est probable. Mais pour une forme rigide trans le moment dipolaire calculé (2,7 D) est supérieur de 0,2 D du moment trouvé (2,53 D). Ceci tend à montrer que le groupement S-CH₃ effectue de "larges oscillations" gênées autour de la liaison C_{Ar} - S d'une amplitude pouvant atteindre 90°. Cette hypothèse est confirmée par la décroissance en intensité et en longueur d'onde de la bande de transfert de charge B₂. La structure vibrationnelle de C, moins submergée par B₂ est très apparente, c'est une confirmation de son origine et aussi de l'effet de solvant proposé. Enfin, la bande B₁ subit un effet de déplacement bathochrome et hyperchrome notable, ce qui ne va pas à l'encontre de l'attribution proposée d'une transition à caractère dissociatif. Puisque les oscillations ont lieu autour de la liaison C_{Ar} - S (fig : I-9) on peut comprendre qu'une telle transition est favorisée au même que A au dépens de la transition donnant naissance à B₂.

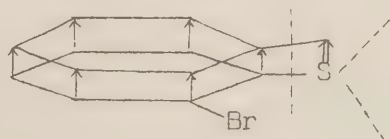
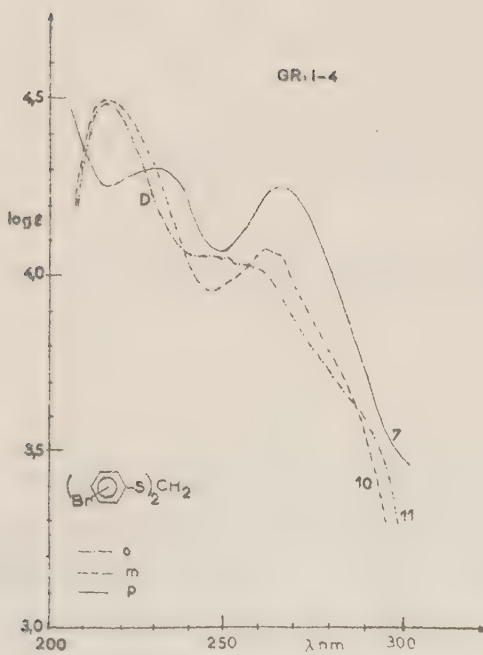
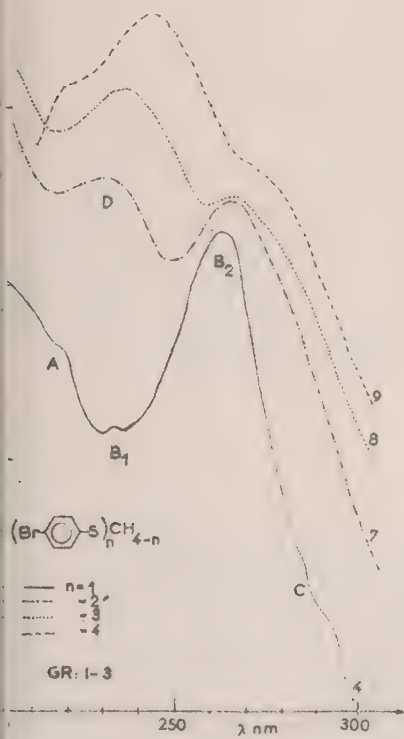
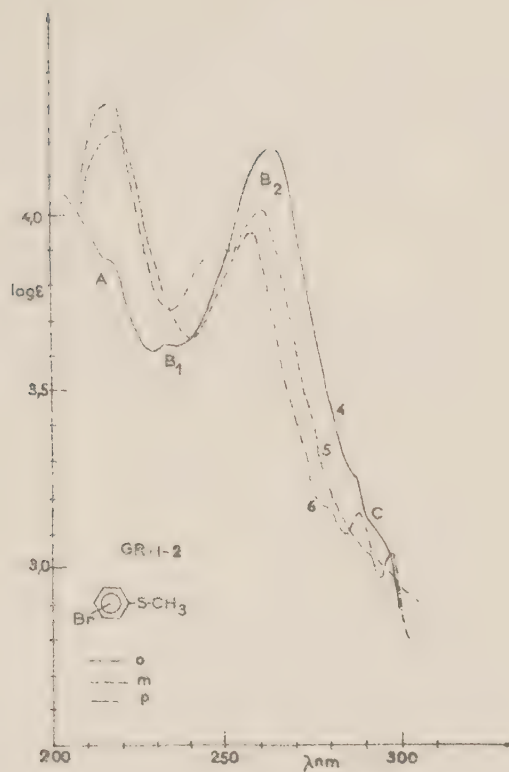
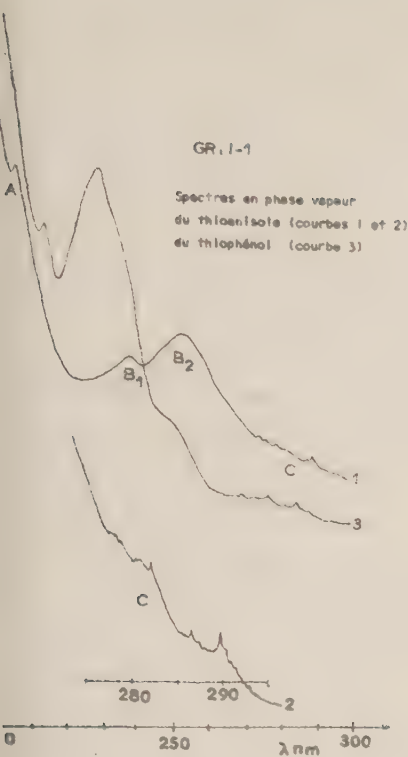


fig : I-9



c) En conclusion, cette étude permet de préciser d'une manière claire l'origine de E₂ et C et limite ainsi les attributions possibles pour A et E₁. Avant 1967, MANGINI, ZAULI et collaborateurs (4) proposaient une attribution inversée pour E₂ et C, leurs travaux les plus récents infirment cette attribution (17) et constituent donc un point de convergence intéressant.

III - SULFURES ET ETHEROXYDES GEMINES AROMATIQUES

La seconde partie de cette étude est consacrée aux spectres des séries sulfurées, (n = 2,3,4), nous étudions aussi comparativement ceux de quelques composés oxygénés homologues.

A - Etude des spectres :

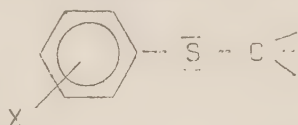
1) gem-sulfures aromatiques :

On peut s'attendre à retrouver dans les spectres des molécules (X-C₆H₄-S)_n CH_{4-n} (n = 2,3,4) certaines des bandes observées pour les thioanisolés (n = 1) puisqu'en première approximation le carbone méthanique est un isolateur de conjugaison, nous utiliserons alors la même nomenclature pour celles-ci.

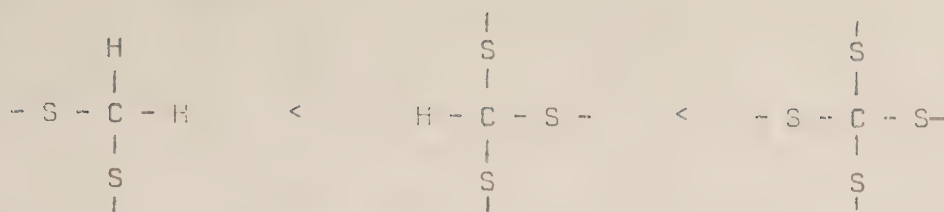
L'ensemble des mesures effectuées est réuni dans les tableaux I-3, I-4, I-5. Un exemple des courbes obtenues est donné pour le substituant 4-Br (GR : I-3).

La bande B₂ des thioanisolés est présente dans tous les spectres, mais elle n'est plus la bande principale ; sa variation en longueur d'onde et en intensité est faible d'une série à l'autre. La bande A est seulement présente, à la position mesurée pour les thioanisolés dans des cas précis. Quant à l'inflexion C, elle n'apparaît plus dans les spectres, de même que B₁, elles sont dans les deux cas submergées.

Une bande nouvelle D se superpose au spectre initial du chromophore



Elle est déjà nettement différenciée pour les gem-disulfures, son intensité est très importante pour les gem-tri et tétra-sulfures. Le maximum de cette bande subit un effet de déplacement bathochrome variant de 6 à 9 nm et hyperchrome suivant le coefficient 1,2,3 d'une série à l'autre et pour chaque substituant dans le sens :



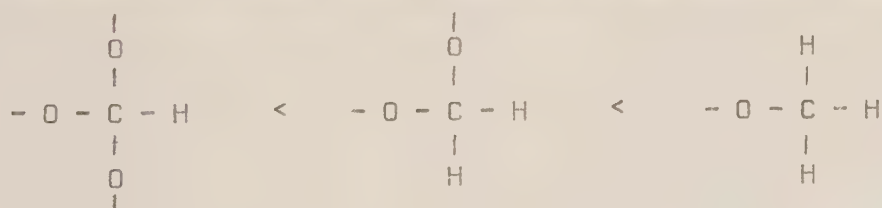
Pour tous les composés substitués en 4 par un donneur d'électrons.

En ce qui concerne les composés non substitués, elle est seulement présente pour le tétrakis (phénylthio)méthane. Dans le cas des quelques bis- et tris- (phénylthio)méthanes ortho- ou méta- bromés étudiés, elle n'apparaît pas (courbes 7, 10, 11 et 8, 12). Enfin, pour les composés para-nitrés on observe une variation du maximum des bandes en longueur d'onde et en intensité dans le sens opposé à celui décrit précédemment ; aucune bande ne se différencie d'un spectre à l'autre, donc ne peut être identifiée à D.

Pour $n = 4$ l'aspect des spectres est sensiblement différent de celui des séries $n = 2$ et 3. Nous discuterons ce fait.

2) gem-éthéroxydes aromatiques .

Les résultats concernant cette série de composés $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_n \text{CH}_3$ ($n = 1,2,3$) ($\text{X} = \text{H}, 4\text{CH}_3, 4\text{Cl}$) sont résumés dans le tableau I-6. Les spectres obtenus sont rigoureusement semblables d'une série à l'autre (GR : I-6). La valeur du maximum pour les deux bandes présentes décroît faiblement vers le bleu pour les trois substituants étudiés suivant l'ordre croissant du nombre d'atomes d'oxygène présents en position géminée, soit :



La bande la plus importante située vers 220 nm correspond vraisemblablement à la bande primaire du benzène (4). Son intensité varie dans le rapport 1, 2, 3 du monoéther au triéther, ce qui est normal puisque le chromophore concerné est respectivement une, deux, trois fois présent.

Tableau I-3 : Spectres U.V. des bis (phénylthio) méthanes (cyclohexane)

Substituants	Bande A $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ) *	Bande D $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	Bande B $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
H	(208) (4,33)		257 (4,02)
4,4'-F			257 (3,89)
4,4'-CH ₃		(222) (4,23)	259 (4,04)
4,4'-Cl		226 (4,26)	263,5 (4,16)
4,4'-Br		230 (4,30)	265 (4,23)
3,3'-Br	216 (4,50)		262 (4,07)
2,2'-Br	215 (4,52)		(245) (4,05) 255 (4,03)
4,4'-OCH ₃		234 (4,33)	259 (4,06)
4,4'-NO ₂ **	217 (4,18)		333 (4,39)

* limite de résolution $\approx$ 208 nm

** solvant dioxanne (solubilité)

Tableau I-4 : Spectres U.V. des tris (phénylthio) méthanes (cyclohexane)

Substituants	Bande A $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ) *	Bande D $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	Bande B ₂ $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
H	(210) (4,49)		264 (4,02)
4,4',4''-F		223 (4,40)	261 (3,91)
4,4',4''-CH ₃		227 (4,50)	264,5 (4,10)
4,4',4''-Cl		232 (4,56)	(266) (4,18)
4,4',4''-Br		236 (4,55)	267,5 (4,23)
2,2',2''-Br	214 (4,75)		(250) (4,15) 275 (3,96)***
4,4',4''-OCH ₃		240 (4,55)	(261) 4,24
4,4',4''-NO ₂ **	217 (4,25)		323 (4,36)

* limite de résolution $\approx$ 208 nm

** solvant dioxanne (solubilité)

*** vraisemblablement bande C mesurable pour ce composé

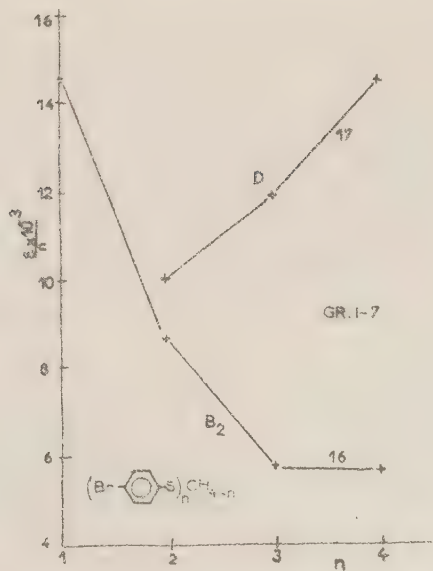
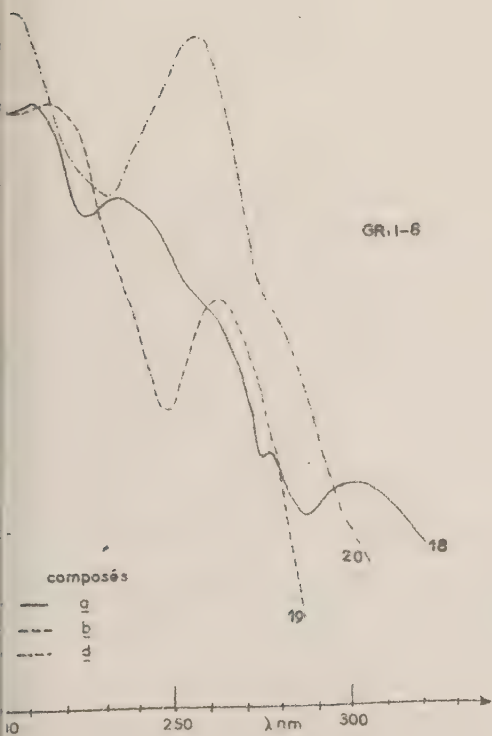
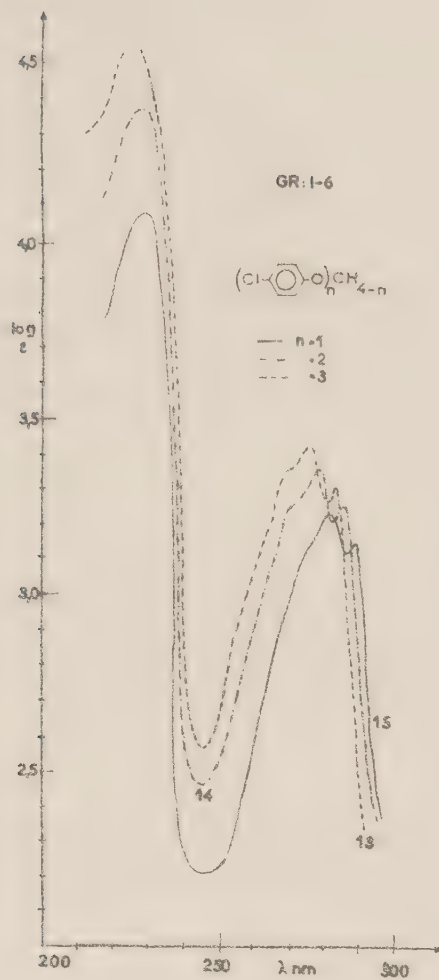
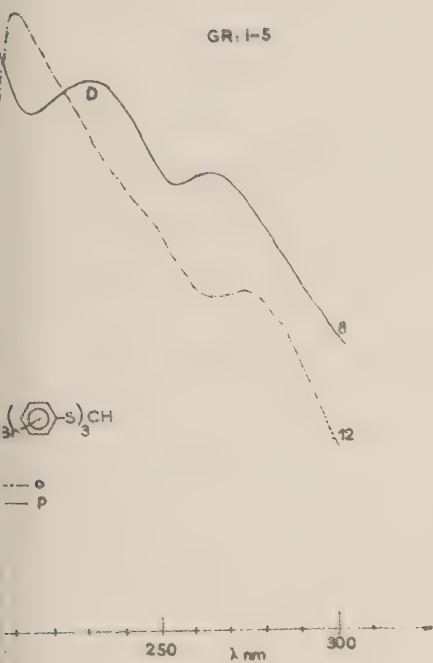
Tableau I-5 : Spectres U.V. des tétrakis (phénylthio) méthanes (dioxanne)

Substituants	Bande A' * $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	Bande D $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	Bande B ₂ $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
H		228 (4,67)	(260) (4,15)
4,4',4'',4''' - F		228,5 (4,61)	(264) (4,31)
4,4',4'',4''' - CH ₃	(215) (4,53)	235 (4,71)	(266) (4,26)
4,4',4'',4''' - Cl	(224) (4,61)	238 (4,75)	(270) (4,29)
4,4',4'',4''' - Br	(224) (4,58)	243 (4,76)	(270) (4,36)
4,4',4'',4''' - OCH ₃	218 (4,55)	249 (4,71)	

* origine incertaine

Substituants X en position 4	X -  -OCH ₃ $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	(X -  -O) ₂ CH ₂ $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	(X -  -O) ₃ CH $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
H	220 (3,89) 266 (3,11) 272 (3,24) 278 (3,18)	218,5 (4,20) 263 (3,23) 268 (3,35) 275 (3,27)	209 (4,38) 260,5 (3,27) 266 (3,39) 273 (3,29)
CH ₃	224 (3,90) 277 (3,22) 280 (3,24) 286 (3,18)	222,5 (4,24) 268 (3,30) 276 (3,41) 282 (3,32)	220,5 (4,39) 268 (3,42) 273 (3,49) 280 (3,37)
Cl	228 (4,08) (274) (3,11) 281 (3,24) 289 (3,16)	226 (4,37) (272) (3,27) 277 (3,36) 285 (3,25)	224,5 (4,54) 270 (3,36) 275,5 (3,42) 283 (3,31)

Tableau I-6 : Spectres U.V. des éther-oxydes (éthanol)



La bande moins intense centrée vers 270-280 nm a conservé l'aspect vibrationnel de la bande secondaire du benzène. Son intensité croît suivant un coefficient plus faible d'une série à l'autre.

Le potentiel d'ionisation de $-OCH_3$ (10 ev) très supérieur à celui de $-SCH_3$ ($\sim 8,7$ ev.) peut expliquer son pouvoir perturbant inférieur (17) sur les transitions du benzène, on est ramené au cas de figure I-7a.

En conclusion : les variations spectrales enregistrées pour les quelques gem-étheroxydes étudiés diffèrent nettement de celles de leur homologues sulfurés, nous allons examiner quelles sont les raisons qui peuvent expliquer cette différence.

B - Interprétation des spectres

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans la modification des spectres de ces séries de composés, il est pratiquement impossible de les dissocier, ce qui rend l'analyse des résultats difficile. On peut les classer en trois grandes catégories :

- les influences stériques
- les effets de substitution sur le carbone méthanique
- les interactions entre les atomes de soufre en position géminée.

1) Influences stériques

a - schémas conformationnels

Il nous importe de savoir si les orbitales de symétrie π du benzène et du soufre ont des directions parallèles et peuvent se recouvrir pour les différentes séries de thioéthers étudiés, mais puisque les rotations autour des liaisons C-S sont libres, l'analyse proposée dans ce qui suit est forcément entachée d'incertitude. Nous raisonnons sur des schémas conformationnels, dans le but de rendre l'exposé plus explicite.

Pour les thioanisoles la conformation en solution est telle que le plan du cycle benzénique et celui formé par les atomes $C_{Ar} - S - C_{CH_3}$ sont identiques (23) (fig I-10)

L'énergie de résonance de la molécule est maximum.

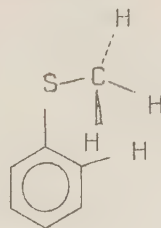


fig : I-10

Dans les bis (phénylthio) méthanes la chaîne $C_{Ar} - S - C - S - C_{Ar}$ doit sans doute avoir la conformation de la molécule de diméthoxyméthane $CH_3OCH_2OCH_3$ fig : I-11 :

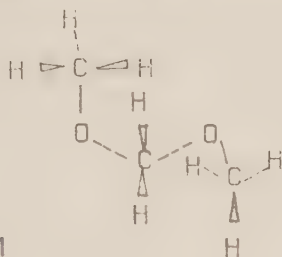


fig : I-11

Selon les mesures de moments dipolaires de KUBO (24) les deux méthyles sont situés de part et d'autre du plan $-OCO-$. Une structure possible pour les gem-disulfures serait donc celle où les deux plans $C_{Ar}SCH_2$ sont perpendiculaires au plan $-SCS-$ comme dans la figure I-12 :

D'après les modèles moléculaires, les contacts stériques H_1, H_3 et H_2, H_4 ne sont pas importants et la coplanarité est encore possible entre les plans $C_{Ar}SCH_2$ et les plans des cycles benzéniques.

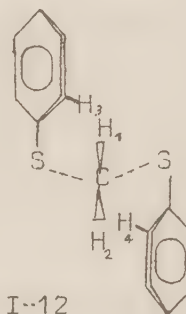


fig . I-12

En ce qui concerne les tris (phénylthio) méthanes, la diminution du nombre de degrés de liberté de rotation est importante par rapport à la série précédente. En se référant à la conformation la plus probable déterminée par CUMPER (25) pour le tris (méthylthio) éthane-1,1,1 une conformation possible pour ces composés serait : celle de la figure I-13. Il y a une certaine gêne stérique au niveau de H_1 et H_2, H_3, H_4 . Dans la position la plus favorable à une conjugaison comme dans les thioanisoles, les plans $C_{Ar}SCH_3$ et les plans des cycles benzéniques font vraisemblablement un angle faible entre eux.

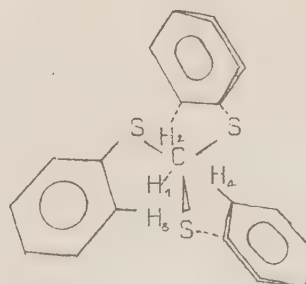


fig : I-13

Pour les tétrakis (phénylthio) méthanes, les gênes stériques sont considérables; ceci se voit aisément dans la fig : I-13 en remplaçant R_1 par un radical $S - C_6H_5$. On peut affirmer que dans ces molécules la coplanarité Φ , $C_{Ar} - S - C_{central}$ n'est pas possible, l'angle formé entre ces plans est sans doute important. Il y a donc au moins dans ce cas une rotation importante autour des liaisons $C_{Ar} - S$ qui réduit la conjugaison soufre - benzène. Ceci pourrait expliquer le fait que les spectres de cette dernière série de composés (courbe 9) diffèrent sensiblement des séries $n = 2$ et 3 (courbes 7 et 8) :

b - influence sur les spectres :

La bande de transfert de charge B_2 varie peu en intensité d'une série à l'autre (GR : I-3). Représentons les variations de $\frac{\epsilon}{n}$ en fonction de n (coefficient de $(X - C_6H_4 - S)_n CH_4-n$) pour cette bande en choisissant le substituant 4-Br.

On voit nettement l'effet hypochrome subi par B_2 (courbe 16) simultanément l'intensité de D augmente (courbe 17), ce qui tend à prouver que les mêmes électrons sont impliqués dans les deux transitions.

La paire libre du soufre se trouve donc de moins en moins engagée dans la transition qui donne naissance à B_2 ; les phénomènes de torsion stérique envisagés ci-dessus sont sans doute en partie responsables de ce fait. Cette influence seule ne peut cependant pas expliquer les variations spectrales enregistrées puisqu'à priori il n'y a aucune raison pour que la bande D n'existe pas pour les bis- et tris (phénylthio) méthanes non substitués, ou méta-bromés ou para-nitrés si son origine est due essentiellement à une conformation des molécules. Une autre preuve de ce fait vient des bis- et tris (phényloxy) méthanes : on n'observe pas une diminution marquée de la conjugaison dans ces composés, or, le pouvoir donneur de l'oxygène est plus rapidement réduit par les effets de torsion stérique que celui du soufre (5) ; les résultats semblent donc indiquer l'absence de conformations défavorables pour ces éthers et par analogie pour les thioéthers.

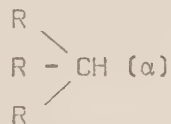
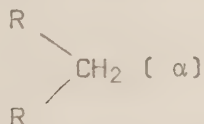
Nous sommes alors conduits à considérer le second facteur susceptible d'intervenir dans la modification des spectres, effectivement observée pour les am-éthéroxydes.

2) Effet de substitution sur le carbone méthanique :

Dans les molécules $(X - C_6H_4 - O)_n CH_{4-n}$ chaque groupement $X - C_6H_4 - O$ exerce un effet inducteur - I (attracteur) sur les autres groupements présents par l'intermédiaire du carbone qui les lie, c'est très vraisemblablement ce qui fait décroître le maximum des deux bandes d'absorption associées à la molécule dans le sens :

$(X - C_6H_4 - O)_3 CH < (X - C_6H_4O)_2 CH_2 < X - C_6H_4 - OCH_3$
 cependant, comme on peut le voir dans le tableau I-6, cette décroissance est faible. Si on se réfère à l'électronégativité des atomes O(3,5) et S(2,5) dans l'échelle de PAULING (26) et aussi à l'effet inducteur défini dans l'échelle des réactivités chimiques (27), le groupement -SR exerce un effet inducteur plus faible que le groupement -O-R.
 L'influence de la substitution dans les molécules $(X - C_6H_4 - S)_n CH_{4-n}$ doit donc être tout à fait faible.

Les valeurs obtenues par ZAULI et Collaborateurs (28) apportent une bonne confirmation de cette hypothèse, ils donnent en effet pour H (α) en unité τ dans CCl_4 les positions suivantes :



R = OC_6H_5 4,31

R = OC_6H_5 3,07

R = SC_6H_5 5,80

R = SC_6H_5 4,44

ce qui indique un effet inducteur supérieur du groupement - OC_6H_5 comparé à - $S-C_6H_5$

3) Effet d'interaction entre les atomes de soufre :

Le spectre du 4-aminophényltrifluoro méthylsulfure décrit (5) constitue, à ce stade de l'explication, un modèle de comparaison intéressant. Le groupement CF_3 exerce un effet attracteur - I important en même temps qu'une réduction de conjugaison est attendue par son encombrement stérique (effectivement observée pour $C_6H_5-S-CF_3$ (5)). La participation accrue d'une orbitale vacante sur le soufre suivant le schéma :



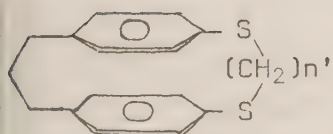
se trouve favorisée, elle n'est pourtant pas observée, aucune bande nouvelle n'apparaît en dehors de celle du chromophore aminophényle.

Les phénomènes d'empêchement stérique de conjugaison, aussi bien que l'effet de substitution sur le carbone central, ne peuvent à eux seuls rendre compte des différences de comportement spectral très marquées qui existent entre les séries oxygénées et soufrées et particulièrement ces deux facteurs ne peuvent pas expliquer la présence de la bande D.

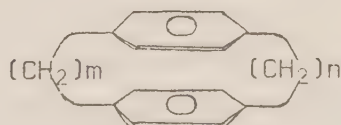
Puisqu'en série aliphatique on observe une bande due à l'interaction des atomes de soufre, un effet d'interaction semblable doit aussi exister en série aromatique et créer des caractéristiques spectrales particulières ; c'est ainsi que nous expliquons l'origine de la bande D. Avant de conclure notre étude sur un examen plus approfondi de nos résultats concernant cet effet d'interaction et, puisque les influences stériques sont difficiles à préciser dans les molécules à chaîne ouverte étudiées, nous avons cherché à savoir si une bande d'interaction était encore identifiable, et nous avons voulu connaître son importance dans le cas d'un angle ϕ , $C_{Ar} - SC_{central}$ voisin de 90° , toute possibilité de conjugaison importante benzène-soufre comme dans les thioanisoles, étant ainsi exclue. Pour ce faire, nous avons étudié un thioacétal à structure rigide du type paracyclophanique.

IV - ETUDE D'UN MERCAPTAL A STRUCTURE RIGIDE

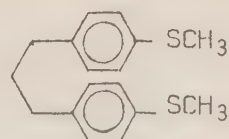
Le gem-disulfure préparé et étudié possède une structure analogue à celle des paracyclophanes connus c, il s'agit de dithia-1,3 paracyclophane 3,3 a. Dans un but comparatif nous avons aussi étudié le dithia-1,4 paracyclophane 4,3 b et le composé à chaîne ouverte bis (méthylthio-4 phényl) 1,3 propane d.



$n' = 1$, a
 2 , b



c



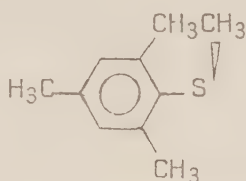
d

1) Etude des spectres :

Le spectre du composé a (courbe 18) présente une certaine similitude avec celui de l'hydrocarbure de même structure c ($m = n = 3$) étudié par CRAM (29), car on observe les mêmes bandes vers 302 nm ($\log \epsilon = 3,13$) et 212 nm ($\log \epsilon = 4,21$). Il existe cependant dans le cas du composé soufré une bande supplémentaire nettement différenciée à 236 nm ($\log \epsilon = 3,94$).

En ce qui concerne le composé b, son spectre (courbe 19) comporte seulement deux bandes d'absorption d'inégales intensités à 217 nm ($\log \epsilon = 4,21$) et 264 nm ($\log \epsilon = 3,64$).

Il est tout à fait identique à celui du mésithyl méthyl sulfure (18).



Quant au spectre du composé d en chaîne ouverte (courbe 20), il est différent à la fois de celui de a et b ; c'est un thioanisole avec ses trois bandes A ($\lambda_{\max} = 207$ nm, $\log \epsilon = 4,47$), B₂ ($\lambda_{\max} = 259$ nm, $\log \epsilon = 4,40$) et C ($\lambda = 280$ nm, $\log \epsilon = 3,55$) où le chromophore C₆H₄-SCH₃ est deux fois présent.

2) Interprétation des spectres :

En série paracyclophanique c, lorsque m et $n \leq 3$, CRAM et collaborateurs (29) ont montré qu'il existait des interactions transannulaires entre les noyaux aromatiques non conjugués mises en évidence en particulier par les spectres ultraviolets de ces composés. On peut attendre des interactions semblables pour le composé a ce qui explique les similitudes de son spectre avec celui du (3,3) paracyclophane.

Il apparaît alors licite d'attribuer la bande dont le maximum se situe à 236 nm à l'interaction des atomes de soufre déjà décrite parce que c'est la région spectrale de la bande D et aussi parce que le spectre du composé b ne laisse apparaître aucune bande dans cette région.

Dans ce dernier composé, la longueur de la chaîne -S-CH₂-CH₂-S- fait qu'il n'existe plus d'interaction entre les noyaux benzéniques ni entre les atomes de soufre en position 1,2, enfin la conjugaison soufre-benzène est empêchée

Par la configuration de la molécule, il n'est donc pas anormal qu'on obtienne la forme générale d'un spectre benzénique. En série paracyclophanique si $n = 4$, on retrouve aussi le spectre original d'un dérivé du benzène. La grande différence d'intensité des bandes entre les spectres de h et d marque le rôle important de la conjugaison sur la bande D des thioanisoles.

En conclusion, pour le spectre du composé a une bande d'interaction est identifiable, elle a donc essentiellement pour origine les atomes de soufre en position 1,1 comme nous l'avons déjà supposé. L'intensité de cette bande est cependant nettement inférieure dans ce cas à celle mesurée pour les bis(phénylthio) méthanes composés à chaîne ouverte directement comparables, sans doute parce que la symétrie de la chaîne propanique perpendiculaire aux plans des cycles benzéniques est défavorable pour qu'elle exerce un effet donneur important.

1 - CONCLUSION

Deux facteurs ont été discutés pour les molécules étudiées : les influences stériques et les effets de substitution sur le carbone méthanique ; il nous est maintenant possible d'interpréter avec plus de précision le rôle joué par l'interaction entre les atomes de soufre dans la transition D.

Nos résultats montrent que l'importance de cette transition croît en intensité et longueur d'onde suivant le nombre croissant des atomes de soufre présents sur le même atome de carbone.

Par ailleurs les électrons concernés dans la transition D sont de moins en moins susceptibles de se conjuguer par un effet donneur par transfert de charge vers les cycles aromatiques du fait des torsions stériques (au moins dans les tétrakis (phénylthio) méthanes), l'ensemble des deux éléments est favorable à une exaltation de la bande D dans les spectres.

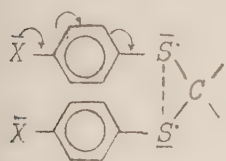
Cependant, l'importance de celle-ci est nettement liée à la présence d'un substituant donneur d'électrons en position 4 par rapport au soufre. On observe en effet dans les tableaux I-3, I-4 et I-5 que le déplacement, en longueur d'onde et en intensité de la bande D est fonction de la nature et de la position des substituants présents. On peut établir un classement par influence qui s'écrit ainsi :



est dans cet ordre qu'ont déjà été classés ces substituants d'après leur potentiel d'ionisation (15) par exemple, ou encore d'après leur effet de déplacement sur les bandes du benzène (2b).

Pour les bis- et les tris (phénylthio) méthanes non substitués ou substitués par un très fort attracteur d'électrons, le groupement nitré, cette bande d'interaction n'existe pas, de même si le substituant donneur est présent en position -2 ou -3 par rapport au soufre ; mais alors la bande A des thioanisoles apparaît dans les spectres à une longueur d'onde plus faible, sa position varie peu.

Il apparaît donc que l'importance en intensité de la bande d'interaction est liée à l'effet du substituant exercé à travers le noyau benzénique. La paire libre du soufre susceptible d'entrer dans des transitions d'énergies voisines B et D ou même A, participera avec d'autant plus de probabilité à la transition D que la conjugaison où le soufre devient un accepteur d'électrons sera effective (fig : I-14).



Ceci met en lumière l'importance du rôle joué par les électrons $3p_s^\pi$ du fait de leur grande mobilité.

fig : I-14

Le groupement chromophore doit être essentiellement celui de la fig : I-14. En effet, WILLIAMS et collaborateurs (98) montrent très récemment qu'une spiro-conjugaison peut-être envisagée pour le composé.



mais que la symétrie moléculaire dans les tétrakis (phénylthio) méthanes exclue vraisemblablement une telle possibilité. Dans son étude des mercaptals aliphatiques OAE propose déjà un chromophore construit sur deux atomes de soufre (11).

La conjugaison envisagée ne pourra avoir lieu que si on admet une participation des orbitales $3d$ appartenant aux atomes de soufre. On peut alors comprendre le fait que la bande D est influencée par les substituants même dans le cas d'une torsion stérique comme dans les tétrakis (phénylthio) méthanes.

la forme de ces orbitales autorise en effet à penser que la coplanéité n'est pas un important facteur de recouvrement stérique pour celles-ci (20 b). L'influence prépondérante de la substitution en -4 paraît confirmée par l'étude du dithia-1,3 paracyclophane (3,3).

Dans les sulfures simples tels que les thioanisoles, la participation des orbitales 3d n'a pas encore été clairement démontrée, les auteurs italiens admettent même le contraire (5) (30). Pour les gom-sulfures étudiés celle-ci serait ainsi rendue possible par la présence d'interactions entre les atomes de soufre non liés abaissant les niveaux d'énergie des orbitales d de symétrie convenable (voir hypothèse de JAFFE et ORCHIN dans l'introduction).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES MONO-, BIS-, TRIS (PHENYLSULFONYL) METHANES

SPECTRES ULTRAVIOLETS ET INFRAROUGES

MOMENTS DIPOLAIRES

PREMIER CHAPITRE : INTRODUCTION

On sait que les sulfones sont caractérisées par une remarquable stabilité et une faible réactivité. Ces composés ont donné lieu à de nombreuses études ainsi qu'en témoignent les mises au point accessibles dans la bibliographie (31) (32) (20 c). Cela tient en particulier au fait que la structure électronique de l'ensemble triatomique $> \text{SO}_2$ est discutée. Notre mémoire se réfère souvent sur ce problème, aux travaux théoriques de KOCH et MOFFITT (33) (1950) encore couramment utilisés par les auteurs comme base de discussion. Il nous paraît donc utile de résumer les principales conclusions qu'ils contiennent.

En utilisant la méthode de calcul des orbitales moléculaires, MOFFITT (34) propose comme représentation du groupement sulfone une écriture intermédiaire entre :



avec des charges formelles $Q_S = +0,48$ $Q_O = Q_{O'} = -0,24$. L'hybridation sur l'atome de soufre est $sp^3d - sp^3d^2$, ce qui suppose l'utilisation des orbitales 3d du soufre normalement inoccupées.

KOCH et MOFFITT (33) étudient ensuite les possibilités de conjugaison de la fonction sulfone liée à des groupements insaturés R_1 et R_2 . En admettant une répartition des liaisons dans les plans xy et yz comme sur la fig II-1 on peut résumer leurs conclusions de la façon suivante :

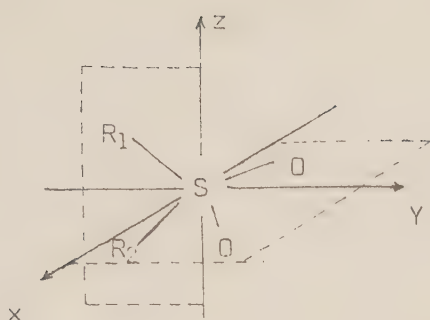


fig : II-1

Les électrons d'insaturation de SO_2 occupent deux orbitales moléculaires dont l'une $\chi(\text{xb}_1)$ admet le plan OSO comme plan nodal (fig : II-2a) et l'autre (va_2) a un plan nodal supplémentaire bissecteur de OSO et contenant R_1SR_2 (fig : II-2b)

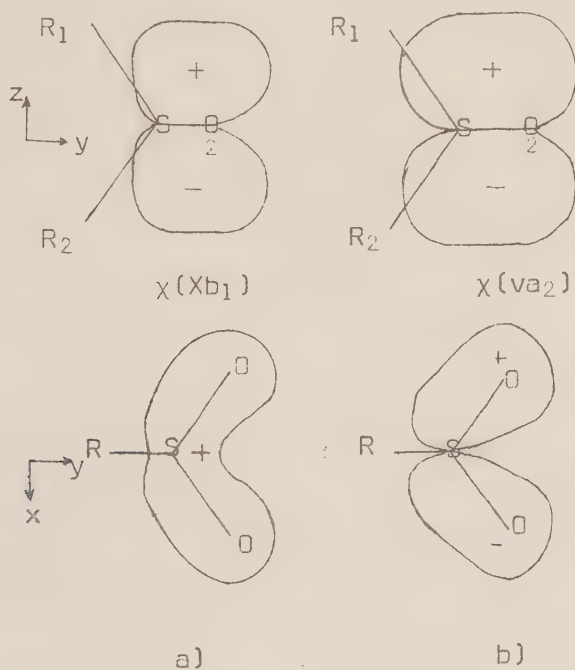


fig : II-2

Les deux cas extrêmes de conjugaison sont à considérer suivant l'orientation des orbitales d'insaturation (supposées du type p) de R_1 et R_2

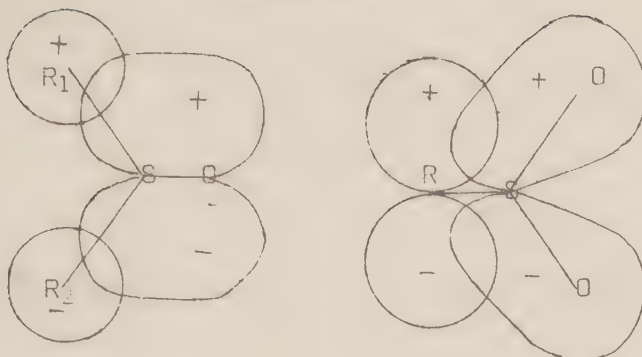
Cas I :

R_1SR_2 constitue le plan nodal des orbitales d'insaturation p.

va_2) a le caractère de symétrie convenable pour se conjuguer avec celles-ci

(fig : II-3).

fig : II-3



Les électrons sont alors moins fortement liants, c'est la conjugaison "ordinaire", les liaisons S-O sont affaiblies.

Puisque le soufre a des orbitales vacantes, une conjugaison du type "donneur-accepteur" peut se produire dans le même temps (fig : II-4)

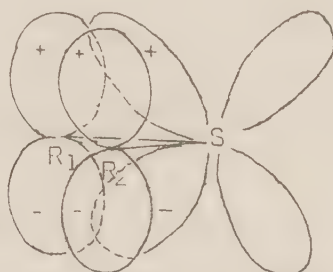


fig : II-4

cas Ia :

C'est le cas où un seul des groupements R est insaturé : la symétrie du problème est réduite, ce qui entraîne une diminution des possibilités de conjugaison envisagées ci-dessus. Les propriétés des liaisons S-O ne sont pas directement affectées.

cas II :

Les plans nodaux des orbitales d'insaturation p sont perpendiculaires à R_1SR_2 .

La symétrie correcte pour se conjuguer avec les orbitales p, mais les électrons $(x_{b1})^2$ sont fortement liants et les conditions géométriques défavorables (fig : II-5). Il n'y a pas de conjugaison.

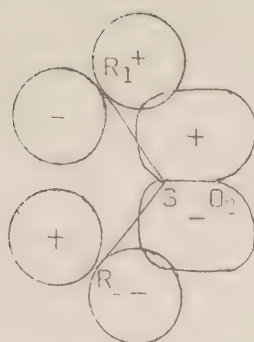


fig : II-5

Il peut seulement y avoir transfert de charge à une orbitale hybride vacante suivant la fig : II-6

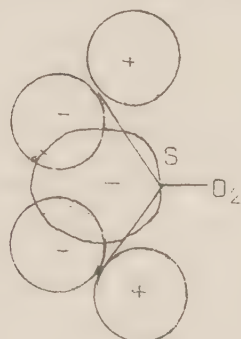


fig : II-6

La délocalisation n'affecte pas directement les liaisons S-O

Les IIa :

Un seul des radicaux R est insaturé, les possibilités de délocalisation sont réduites au type "donneur-accepteur" de la figure II-6.

Le problème de l'utilisation des orbitales 3d très diffuses de l'atome de soufre est encore l'objet de nombreuses discussions théoriques, soit en rapport avec les travaux de KOCH et MOFFITT (35) (36), soit sur un plan général (30) (37). Il semble néanmoins que les conclusions convergent sur le point suivant : cette utilisation ne pourra être effective que si l'affinité électronique de l'atome de soufre est accrue, soit par une liaison avec des groupements hautement électro-négatifs (exemple : SF_6) soit par l'acquisition d'une charge formelle positive importante comme dans les sulfones. On peut donc considérer les conclusions proposées par KOCH et MOFFITT comme une base de discussion valable.

Pour la molécule de phénylsulfonylméthane on prévoit deux types de conjugaison, I-a et II-a, selon que le phényle est situé dans le plan CSb ou qu'il est perpendiculaire à ce plan (fig : II-7).

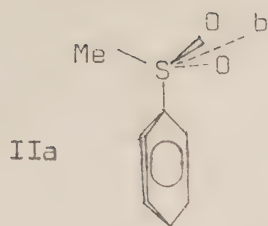
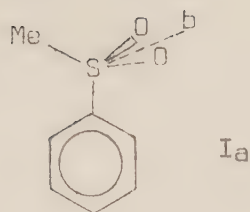


fig : II-7



A($\text{Ph}_2\text{CSb} = 90^\circ$)

B($\text{Ph}_2\text{CSb} = 0^\circ$)

La molécule existe en fait sous la forme A, l'interangle (Ph, CSb) atteint 90° , comme les mesures de moments dipolaires (39) et l'examen aux rayons X d'un cristal de bromo-4 phénylsulfonylméthane (38) le prouvent.

Dans l'étude de gem-di et trisulfones aromatiques nous sommes amenés à considérer deux sortes de problèmes, d'une part l'arrangement stéréochimique autour de l'atome de carbone central, d'autre part l'influence des effets électriques dus à la présence d'atomes porteurs de charges. L'ensemble de ces phénomènes est complexe, le but de notre travail est essentiellement d'essayer de dégager des faits originaux pouvant donner lieu à des compléments rapportés dans un sens précis.

DEUXIEME CHAPITRE : SPECTRES ULTRAVIOLETS

ETUDE DES PHENYLSULFONYLMETHANES :

Nous reprenons et complétons la liste des spectres déjà décrits dans le but d'établir une comparaison plus homogène avec les bis- et les tris (phénylsulfonyl) méthanes dans un solvant commun peu utilisé par les auteurs : le dioxanne. Ceci nous permet par ailleurs d'apporter des compléments à l'interprétation des spectres.

Les résultats concernant les mesures effectuées pour cette première série de sulfones sont résumés dans le tableau II-1. Les courbes d'absorption obtenues pour les trois cas de substitution du brome sont tracées à titre d'exemple (GR : II-1).

Interprétation des spectres :

Les principes énoncés dans la première partie sur le spectre des dérivés substitués du benzène restent applicables, mais il existe deux différences fondamentales par rapport aux phénylthiométhanés : l'atome de soufre possède plus de doublets libres et les sulfones aliphatiques sont transparents dans la région spectrale entre 200 et 300 nm.

Le spectre des phénylsulfonylméthanés est composé de deux bandes nettement définies dont l'origine ne donne pas lieu à des discussions, on retrouve en effet l'absorption caractéristique du benzène modifiée par des déplacements bathochromes et hyperchromes des maximums. La structure vibrationnelle de la bande secondaire est en général conservée, dans quelques cas cette bande est submergée.

Il est possible de comparer les coordonnées des maximums entre la série des phénylsulfonylméthanés et celle des benzènes monosubstitués correspondants mesurées par DOUB et VAN DEN BELT (16), ceci conduit au tableau de valeurs II-2.

TABLEAU II-1 . Spectres U.V. des phénylsulfonylméthanés (dioxane)

Substituants	bande primaire	bande secondaire (structure vibrationnelle)						litt
		λ_{max} nm	λ_1 nm	λ_2 nm	λ_{max} nm	λ_3 nm	λ_4 nm	
H	218 (3,85)	253 (2,)	258 (2,85)	264 (3,00)	271 (2,93)	(log ϵ)	(47)	
4 - CH ₃	225 (4,14)		257 (2,75)	262 (2,82)	267 (2,79)	273 (2,75)	(40)	
3 - CH ₃	221 (3,80)	257 (2,68)	(263) (2,90)	270 (3,00)	277 (2,88)			
4 - F	< 218 *		253 (2,60)	**259 (2,62)	264 (2,50)			
4 - Cl	229 (4,22)	258 (2,76)	264 (2,83)	268 (2,88)	275,5 (2,74)		(46)	
4 - Br	234 (4,22)	259 (2,75)	265 (2,80)	269 (2,81)	276 (2,72)		(46)	
3 - Br	224 (3,94)	259 (2,97)	267 (3,02)	274 (3,09)	282 (3,00)			
2 - Br	227 (3,88)		269 (3,12)	274 (3,27)	282 (3,20)			
4 - OCH ₃	239 (4,21)	(263) (3,16)	(267) (3,11)	** (269) (3,10)	278 (2,91)			
4 - NH ₂	269 (4,37)						(40)	
3 - NO ₂	250 (3,83)			** (273) (3,43)	(278) (3,28)			
4 - NO ₂	251 (4,13)			** (282) (3,40)	(330) (3,80)		(40)	
2,4,6 - (CH ₃) ₃	230 (3,97)		(270) (3,12)	277 (3,28)	285 (3,28)		(40)	

* Limite de résolution dans le dioxane

** Maximum non défini

TABEAU II-2 : Différence (X-C₆H₄-SO₂CH₃) - (X-C₆H₅)

Substituants X	Bande primaire		bande secondaire	
	$\Delta\lambda$ max nm	$\Delta \log \epsilon$ max	$\Delta\lambda$ max nm	$\Delta \log \epsilon$ max
H	+ 14,5	- 0,01	+ 10	+ 0,70
4 - CH ₃	+ 18,5	+ 0,29	+ 1	+ 0,47
3 - CH ₃	+ 14,5	- 0,04	+ 9	+ 0,65
4 - Cl	+ 19,5	+ 0,35	+ 4,5	+ 0,55
4 - Br	+ 24	+ 0,32	+ 8	+ 0,53
3 - Br	+ 14	+ 0,04	+ 13	+ 0,81
2 - Br	+ 17	- 0,02	+ 13	+ 0,99
4 - OCH ₃	+ 22	+ 0,40		
4 - NH ₂	+ 39	+ 0,44		
3 - NO ₂	- 18,5	- 0,06		
4 - NO ₂	- 17,5	+ 0,24		

Les écarts les plus importants sont observés avec les substituants X donneurs d'électrons par effet mésomère, ils sont en rapport avec leur force donneur déjà évoquée dans la précédente partie, ce qui confirme le caractère accepteur d'électrons de la fonction sulfone, mise en évidence par ailleurs dans de nombreux cas (40) (41) (42).

Le sens et la grandeur des déplacements mesurés ont souvent été interprétés (20 c) comme la preuve de la participation à l'état excité du schéma :



moins pour les substituants X fortement donneurs, mais, cette écriture ne permet pas à elle seule une explication exacte de certains spectres ; en effet, considérons un peu plus en détail la théorie simplifiée de la résonance :
 A et D sont respectivement des groupements accepteurs ($-M$) et donneurs ($+M$) on représente les états excités par les formules suivantes :



ainsi le composé substitué en méta doit absorber à une longueur d'onde inférieure puisqu'aucune formule quinonique n'est concevable pour cette position. Les déplacements observés pour la bande secondaire des dérivés méta-bromé et méta-méthylé dans le tableau II-2 vont à l'encontre de cette explication. La bande primaire varie au contraire dans le sens prévu. La théorie qualitative de la résonance n'est pas suffisante pour expliquer l'influence de la position des substituants. Ceci est vrai même pour des substituants au caractère fortement établi, présents simultanément sur un cycle aromatique tels que $-NH_2$ ou $-OH$, $-O_2$ ou $-COOH$ ainsi que MURRELL et HEILBRONNER (15) le montrent. Pour une théorie satisfaisante il faut tenir compte :

- de la symétrie des états excités du benzène représentés dans la théorie des groupes par B_{1u} pour la bande primaire B_{2u} pour la bande secondaire, en partant d'un niveau commun A_{1g} (dans le groupe de symétrie D_{6h} benzène) ou A_2 et B_1 en partant du niveau commun A_1 (dans le groupe de symétrie C_{2v} , benzène monosubstitué ou disubstitué différemment).

- de leurs niveaux d'énergie (respectivement 5,31 ev et 4,90 ev par rapport à l'état fondamental (43))

- et de la même façon des états électroniques des substituants considérés dans leurs différentes positions.

cette étude n'a pas encore été abordée dans le détail pour les sulfones, la difficulté réside dans le choix des paramètres concernant cette fonction.

Pour ce travail expérimental on peut considérer que les déplacements importants mesurés pour la bande primaire représentent convenablement le "moment d'interaction" des substituants de caractère opposé qui est maximum en position 1-4 ; ce moment est dû principalement à une influence du groupe donneur sur le moment mésomère du groupe $C_6H_5 - SO_2 - Me$ (accroissement en valeur absolue) et vice-versa (39). Une définition précise du moment mésomère a été donnée par LUMBROSO (44).

Certains auteurs appellent la bande primaire K (pour "Konjugiert") et la bande secondaire B (pour "Benzonoid") (15) (45), pour noter la plus grande influence de la conjugaison sur la bande primaire, cela peut être compris en termes d'interaction des substituants et *signifie en fait que dans les molécules étudiées la fonction sulfone est un groupement modérément accepteur d'électrons* dont l'influence est surtout marquée sur la transition de grande énergie $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ du benzène (bande primaire).

KOCH et MOFFITT (33) indiquent pour symétrie de l'orbitale hybride vacante sur le soufre l'espèce $A_1 (C_{2v})$ (voir fig : II-6), en suivant cette théorie on peut admettre que celle-ci aura une interaction surtout avec la configuration fondamentale occupée elle-même A_1 , mais le niveau d'énergie relativement élevé de cette orbitale acceptrice limite l'interaction possible.

La présence simultanée de deux groupements accepteurs d'électrons contribue à rendre les spectres du p-nitro et m-nitro phénylsulfonylméthane difficiles à interpréter. L'origine de la bande vers 250 nm est attribuée à la bande primaire du benzène avec un certain doute. Tout se passe comme si les effets des deux substituants s'annulaient, la même remarque est applicable pour les spectres infrarouges de ces composés (voir 3 ème chapitre).

L'influence stérique due à la substitution en position ortho- du groupement $-SO_2Me$ peut être examinée pour le spectre du bromo-2 phénylsulfonylméthane. Le maximum de la bande primaire apparaît alors déplacé par un effet hypochrome et hypsochrome important par rapport au composé 4-bromé. Les résultats obtenus par FEHNEL et CARMACK pour le groupe $-NH_2$ (40) et BALIAH et RANGARAJAN (45) pour les groupements $-CH_3$ et t-Bu vont dans le même sens.

Pour la molécule étudiée il est vraisemblable que les effets de répulsion électrostatique exercés entre les doublets électroniques portés par l'atome de brome et l'oxygène du sulfonyle le plus proche de celui-ci entraînent une rotation du groupement $-SO_2Me$ autour de la liaison $C_{Ar}-S$ par rapport à la conformation du phényl sulfonyl méthane (fig : II-8a)

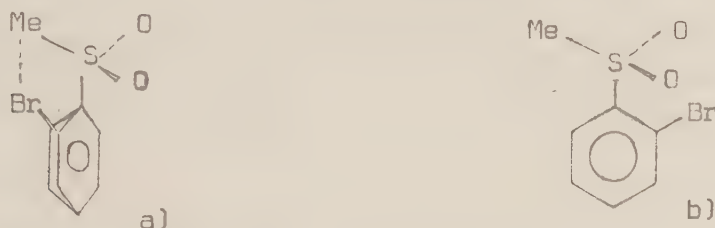


fig : II-8

L'interangle ($Ph, C_{Ar}-SMe$) doit être compris entre 90 et 45° , s'il était inférieur à 45° , c'est-à-dire voisin de la conformation II-8b, on tendrait vers le cas I-a de conjugaison prévu par KOCH et MOFFITT, ce qui aurait pour conséquence une augmentation de l'énergie de résonance de la molécule non compatible avec le déplacement observé pour la bande primaire. L'attraction électrostatique possible entre le groupement méthyle et l'atome de brome (fig : II-8a) favorise la conformation proposée.

Nous avons aussi déterminé le spectre du mésitylsulfonylméthane ($2,4,6 - (CH_3)_3$) dans le dioxanne, les valeurs obtenues sont très proches de celles données par les auteurs dans l'alcool (40) (45). Le fait le plus important est le déplacement observé pour la bande primaire vers les grandes longueurs d'onde ; ce qui semble indiquer un effet d'interaction $p.CH_3 \dots SO_2$ accru pour cette molécule par comparaison avec le méthyl-4 phénylsulfonylméthane.

Deux hypothèses conformationnelles permettent d'expliquer le spectre obtenu, elles sont discutées en détail dans le prochain chapitre.

En conclusion, dans cette courte étude nous avons réuni les éléments qui permettent une vue d'ensemble relativement précise du spectre des phénylsulfonylméthanes. Celui du mésitylsulfonylméthane doit être considéré comme un cas particulier. Sur ces bases il nous est maintenant possible d'étudier les spectres des bis- et tris (phénylsulfonyl) méthanes.

- ETUDE DES BIS (PHENYLSULFONYL) METHANES :

Cette classe de sulfones a été peu étudiée en spectroscopie ultraviolette. Seul le spectre du composé non substitué est décrit, ainsi que celui de quelques gem-disulfones aliphatiques (47). C'est surtout la réactivité du groupement méthylénique qui a amené les chercheurs à s'intéresser à ces composés, soit comme point de départ de nouvelles synthèses (32) (48) (49), soit pour en mesurer les constantes de dissociation (50) (51), en rapport parfois avec le problème de leur énolisation (52). Les bis (phénylsulfonyl) méthanes substitués décrits dans la littérature sont cependant en nombre très limité (voir 3^{ème} partie).

- Spectres des gem-disulfones en chaîne ouverte :

L'ensemble des mesures spectrales effectuées pour cette série de sulfones est consigné dans le tableau II-3. Les courbes 4, 5 et 6 se rapportent aux trois cas de substitution du brome étudiés.

Faisons une comparaison entre les positions des maximums mesurés pour les gem-disulfones et celles des monosulfones sous la forme du tableau d'incréments (voir tableau II-4).

TABLEAU II-4

Différence $(X-C_6H_4-SO_2)_2CH_2 - (X-C_6H_4-SO_2CH_3)$

Substituants	bande primaire		bande secondaire	
	$\Delta \lambda$ max nm	$\Delta \log \epsilon$ max	$\Delta \lambda$ max nm	$\Delta \log \epsilon$ max
H	+ 4	+ 0,46	+ 3	+ 0,41
4 - CH ₃	+ 6	+ 0,29	+ 5	+ 0,40
3 - CH ₃	+ 5	+ 0,42	+ 3	+ 0,45
4 - Cl	+ 5	+ 0,36	+ 1,5	+ 0,48
4 - Br	+ 6	+ 0,36	+ 1,5	+ 0,57
3 - Br	+ 3	+ 0,30	+ 4	+ 0,35
2 - Br	0	+ 0,38	+ 4	+ 0,38
4 - OCH ₃	+ 7,5	+ 0,36		
4 - NH ₂	+ 3	+ 0,31		
4 - NO ₂	0	+ 0,29		

Substituants	bande primaire	bande secondaire (structure vibrationnelle)						litt.
	λ_{max} (log ϵ) nm	λ_1 (log ϵ) nm	λ_2 (log ϵ) nm	λ_{max} (log ϵ) nm	λ_3 (log ϵ) nm			
H	222 (4,31)	(254) (3,04)	261 (3,27)	267 (3,41)	274 (3,34)		(47)	
4,4' - CH ₃	231 (4,43)	(259) (3,15)	264 (3,21)	267 (3,23)	275 (3,17)			
3,3' - CH ₃	226 (4,22)		268 (3,34)	273 (3,45)	280,5 (3,44)			
4,4' - F	< 218 *	253 (3,19)	259 (3,15)	** 264 (3,04)	269 (2,92)			
4,4' - Cl	234 (4,58)	262 (3,25)	266 (3,28)	269,5 (3,31)	277 (3,23)			
3,3' - Cl	224 (4,25)	(263) (3,02)	269,5 (3,36)	276 (3,50)	284 (3,43)			
4,4' - Br	240 (4,58)		267 (3,37)	270,5 (3,38)	278 (3,27)			
3,3' - Br	227 (4,24)		271 (3,33)	278 (3,44)	285 (3,36)			
2,2' - Br	227 (4,26)		272 (3,53)	278 (3,65)	285 (3,58)			
4,4' - OCH ₃	276,5 (4,57)			** (267) (3,83)	(277) (3,51)			
4,4' - NH ₂	272 (4,68)							
4,4' - NO ₂	251 (4,42)			** (290) (3,64)				

* Limite de résolution dans le dioxanne

** Maximum non défini

L'aspect général des spectres d'absorption des bis (phénylsulfonyl) méthanes est très comparable à celui des phénylsulfonylméthanés (courbes 1 à 6). Les seules différences enregistrées sont relatives aux positions des maximums déplacés systématiquement par un effet bathochrome faible et hyperchrome très important (tableau II-4).

La modification des spectres entre les deux séries de sulfones explique convenablement en considérant l'intervention prépondérante de deux facteurs :

- le doublement du chromophore $X-C_6H_4-SO_2-$ qui provoque un accroissement logarithmique voisin de 0,3.
- l'effet inductif $-I$ dû à la substitution d'un hydrogène méthanique par un groupement électroattracteur (fig : II-9) :

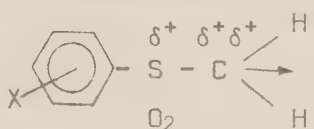


fig : II-9

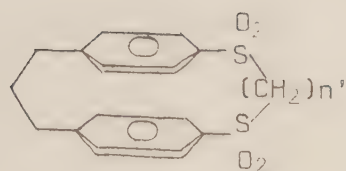
responsable du déplacement bathochrome observé et sans doute aussi de l'exaltation un peu trop importante de l'intensité.

et cet effet accroît la charge formelle positive sur chaque atome de soufre par cela même le moment d'interaction donneur-accepteur caractérisé par le déplacement de la bande primaire.

On peut justifier la deuxième partie de l'explication proposée en comparant respectivement les spectres dans le dioxanne de $C_6H_5-SO_2CH_3$ (218 nm (2,85), 258 - 271 nm (2,85 - 3,00)) et $C_6H_5-SO_2-CF_3$ (222nm (4,02), 272 - 276 nm (3,12 - 3,20)) récemment communiqué par des auteurs russes (53) le groupement $-CF_3$ fortement attracteur d'électrons a une influence sur les longueurs d'onde des maximums identiques à $-SO_2-C_6H_4-X$

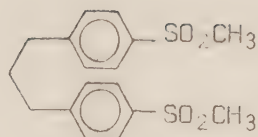
- Cas d'une gem-disulfone à structure paracyclophanique :

Dans la première partie de notre mémoire nous étudions les spectres ultraviolets de trois thioéthers dénommés a, b, d (chapitre IV) dont deux possèdent une structure rigide paracyclophanique. Nous avons aussi déterminé les spectres des sulfones correspondantes.



e, $n' = 1$

f, $n' = 2$



g

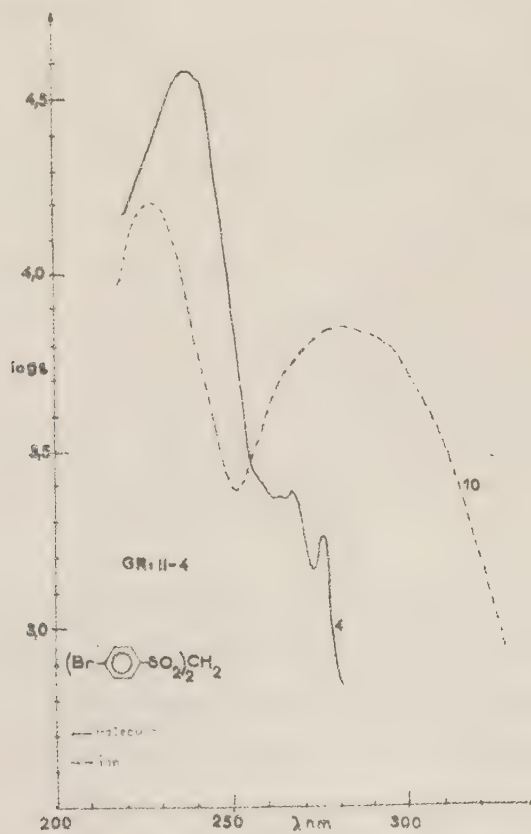
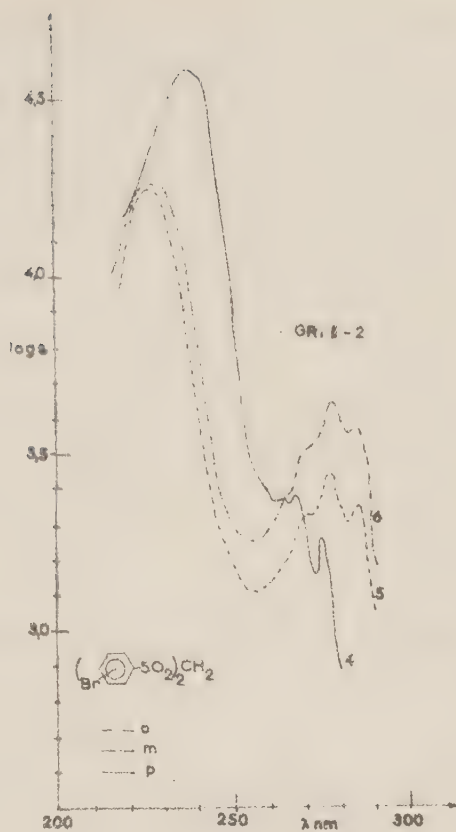
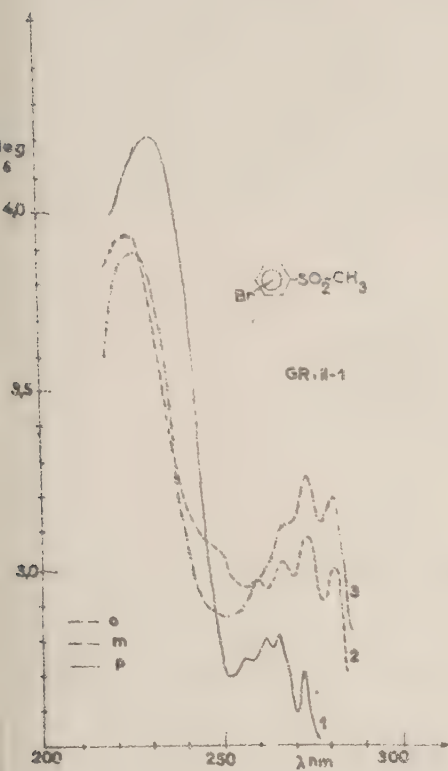
Les positions des maximums d'absorption sont consignées dans le tableau II-5

TABLEAU : II-5

primaire nm (log ϵ)	bande secondaire							
	λ_1 nm	(log ϵ)	λ_2 nm	(log ϵ)	λ_3 nm	(log ϵ)	λ_4 nm	(log ϵ)
(4,25)	260,5	(3,31)	268	(3,30)	(282)	(2,60)		
(4,24)	(240)	(3,68)	(258)	(3,32)	266	(3,26)	(275)	(2,88)
(4,42)	255	(3,04)	262	(3,09)	(265)	(3,05)	273	(2,98)

Pour e et f la bande secondaire est partiellement recouverte comme on peut le voir sur le graphique II-3. Il existe néanmoins une similitude d'aspect marquée entre les spectres des trois composés étudiés et ceux des bis (phénylsulfonyl) méthanes à chaîne ouverte. La distance entre les noyaux benzéniques pour la sulfone e n'est pourtant pas très différente de celle qui existe pour le sulfure correspondant a, ainsi devrait-on observer les bandes caractérisant un transfert transannulaire entre les noyaux ; la présence du groupement SO_2 attracteur d'électrons tend à faire disparaître cet effet, c'est là un phénomène intéressant qui pourra donner lieu à une étude ultérieure plus approfondie.

Les positions des maximums d'absorption pour e et f sont voisines de celles mesurées pour le bis (phénylsulfonyl) méthane non substitué ou



ieux encore substitué en 3,3' - CH_3 (tableau II-3), elles diffèrent sensiblement du composé 4,4' - CH_3 et de g. Cette différence peut être attribuée au moins en partie au fait que les - CH_2 - de la chaîne propanique perpendiculaire au plan des cycles aromatiques n'ont pas une symétrie convenable pour exercer un effet donneur important par hyperconjugaison ; c'est ce que nous voulons montrer sur la fig : II-10

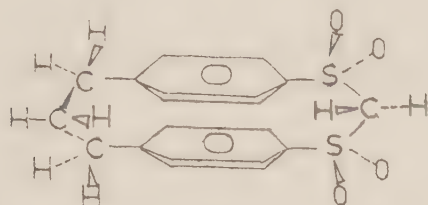


fig : II-10

On retrouve là un résultat déjà énoncé pour le dithia-1,3 paracyclophane (3,3)

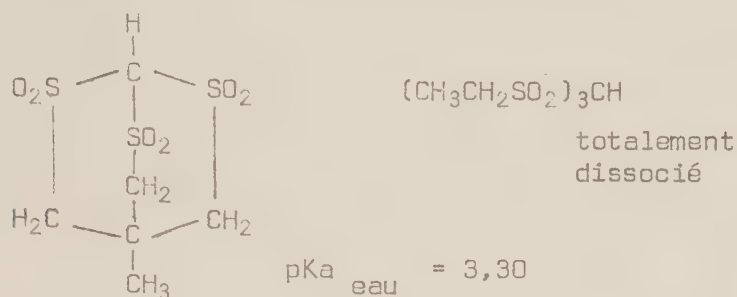
II - ETUDE DES TRIS (PHENYLSULFONYL) METHANES

Quelques composés de la famille des gem-trisulfones sont connus depuis longtemps, ils ont fait l'objet d'un certain nombre d'études dont il est intéressant de rappeler les plus importantes.

Le tris (phénylsulfonyl) méthane est décrit dès 1892 par LAVES (54), l'auteur met en évidence la grande réactivité de l'atome d'hydrogène méthanique. Par la suite, dans un domaine différent, GIBSON (55) 1931, KIPPING 1935 (56), BOHME et MARX (57) 1941 échouent dans leur tentative pour résoudre optiquement une gem-trisulfone asymétrique. GIBSON (58) revient sur ce problème en 1965 en publiant la structure cristalline déterminée aux rayons de $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$, ce qui lui permet d'affirmer qu'à l'état cristallin l'atome de carbone central a une structure tétraédrique et que les distances interatomiques mesurées correspondent à celles de sulfones simples. L'impossibilité de résolution optique n'est pas encore clairement expliquée.

Autour de 1950, SAMEN (59) et surtout BACKER (60) développent l'étude des tris (alcoylsulfonyl) méthanes, ce dernier note la fragilité de la liaison $\text{C} - \text{R}'$ dans $(\text{R}-\text{SO}_2)_3\text{C} - \text{R}'$ facilement coupée par hydrolyse basique, il décrit aussi les systèmes cristallins des sels de ces composés (97).

DOERING et LEVY (61) sont amenés à proposer en 1955 une structure plane pour le carbanion formé par le départ très facile de l'atome d'hydrogène méthanique, ceci pour expliquer la différence de dissociation acide entre le méthyl-4 trithia-2,6,7 bicyclo octane (2,2,2) hexaoxyde 2,2,6,6,7,7 et le tris (éthylsulfonyl) méthane dans l'eau :



cette hypothèse trouve une confirmation dans les résultats de l'étude aux rayons X du sel d'ammonium de $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$ en 1957 (62).

Depuis 1960, la stéréochimie du carbanion α -sulfonyle est l'objet de nombreuses recherches résumées récemment par CRAM (63).

des des tris (phénylsulfonyl) méthanes substitués :

L'étude de ces composés n'apparaît pas dans la bibliographie. Les résultats des mesures spectrales dans l'ultraviolet sont consignés dans le tableau II-6 (voir page suivante).

Par rapport aux séries précédentes quelques cas de substitution ne sont pas examinés, cette lacune s'explique par la difficulté rencontrée dans la préparation de ces produits. Le nombre de substituants étudiés suffit cependant pour dégager les caractères généraux contenus dans les spectres.

Les deux maximums déjà relevés sont présents mais la tendance au recouvrement de la bande secondaire observée pour la série des disulfones ne fait que s'accroître. Le maximum de cette bande est mesurable pour deux cas seulement (tableau II-6). Établissons la comparaison (trisulfone-monosulfone) pour les coordonnées du maximum de la bande primaire :

TABLEAU II-6 : Spectres U.V. des tris (phénylsulfonyl) méthanes (dioxanne)

stituants	bande primaire	bande secondaire (structure vibrationnelle)			litt.
	λ_{max} nm (log ϵ)	λ_1 nm (log ϵ)	λ_{max} nm (log ϵ)	λ_2 nm (log ϵ)	
H	228 (4,72)	(264) (3,69)	269 (3,81)	276 (3,73)	
4"-CH ₃	237 (4,72)		*268,5 (3,66)	277 (3,55)	
4"-F	230 (4,68)	(253) (3,49)	* (260) (3,46)	(270) (3,25)	
4"-Cl	241 (4,76)		*271 (3,55)	279 (3,44)	
4"-Br	247,5 (4,76)		* (271) (3,53)	280 (3,41)	
2"-Br	225 (4,42)	(260) (3,48)	281 (3,83)	(286) (3,81)	
4"-OCH ₃	254 (4,75)				

* maximum non défini

TABLEAU II-7 : Différence (X-C₆H₄-SO₂)₃ CH -X-C₆H₄-SO₂CH₃

Substituants	bande primaire	
	$\Delta \lambda_{\text{max}}$ nm	$\Delta \log \epsilon_{\text{max}}$
H	+ 10	+ 0,87
4 - CH ₃	+ 12	+ 0,58
4 - Cl	+ 12	+ 0,54
4 - Br	+ 13,5	+ 0,54
2 - Br	- 2	+ 0,54
4 - OCH ₃	+ 15	+ 0,54

Les effets bathochromes et hyperchromes enregistrés sont conformes aux valeurs attendues si on utilise une interprétation identique à celle proposée pour les spectres des gem-disulfones, ils n'appellent donc pas de commentaire particulier.

En conclusion : la comparaison des trois séries de spectres ultraviolets nous permet d'affirmer que les variations faibles en longueur d'onde mais importantes en intensité sont continues d'une série à l'autre. L'encombrement stérique autour de l'atome de carbone central, particulièrement important pour l'ensemble gem-tri SO_2 , et les effets de champ dipolaires créés par chaque groupement $> SO_2$ n'ont pas d'influence décelable dans ce cas.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'étude plus particulière des conformations et de la liaison S - O.

Remarque :

La présence de traces de soude dans le dioxanne à l'état d'impureté suffit pour perturber fondamentalement le spectre des tris (phénylsulfonyl) méthanes, ceci explique que dans une étude précédente (64) nous avons décrit le spectre des carbanions correspondants en l'attribuant aux molécules.

Cette observation nous a incité à apporter des précisions sur les spectres des disulfones et trisulfones en milieu basique.

IV - SPECTRES DES GEM-DI ET TRISULFONES AROMATIQUES EN MILIEU BASIQUE :

Depuis les déterminations de FEHNEL et CARMACK (47), on sait que le bis (méthylsulfonyl) méthane est transparent dans l'ultraviolet entre 200 et 300 nm en solution neutre ou acide mais présente une absorption mesurable dans cette région en solution basique (éthanol + éthylate de soude 0,01 N). De la même façon, le spectre du bis (phénylsulfonyl) méthane est fortement modifié en milieu basique. Dans les deux cas, le spectre de la molécule et du carbanion formé présentent donc des caractéristiques spectrales différentes.

Pour expliquer l'effet hyperchrome important subi par la bande secondaire dans le spectre du carbanion bis (phénylsulfonyl) méthanique

voir plus loin) les auteurs envisagent une délocalisation de la charge négative exprimée par les schémas de résonance :



Si cette observation ne porte que sur le composé non substitué, elle ne peut pas être considérée comme une preuve à elle seule.

Dans une étude précédente (64), nous avons montré qu'une relation linéaire d'enthalpie libre du type $pK = pK_0 - \rho\sigma$ permettait de relier le caractère acide des bis (phénylsulfonyl) méthanes aux effets électriques des substituants introduits symétriquement sur les noyaux benzéniques. Pour le milieu utilisé (eau-acétone 40 % en poids) les paramètres sont les suivants :

- pente expérimentale ρ : 4,15
- constante de réaction $\rho = \frac{\rho}{2}$: 2,07
- coefficient de corrélation r : 0,994
- déviation standard s : 0,045
- erreur absolue sur ρ : 0,048
- pK_0 calculé : 11,68
- nombre de sulfones N : 10

La validité de la corrélation obtenue et l'importance de la constante de réaction trouvée constituent une première justification de l'hypothèse qui met une délocalisation de la charge du carbanion.

L'étude des spectres ultraviolets obtenus en milieu basique pour le cas de substitution les plus caractéristiques peut être alors considérée comme un examen complémentaire de ce problème.

4) bis (phénylsulfonyl) méthanes :

Les différences spectrales observées pour les molécules étudiées et les carbanions correspondants apparaissent clairement dans le tableau 8 où sont réunies les coordonnées des deux maximums d'absorption présents. On peut se reporter simultanément aux courbes 10 à 15.

Il est difficile de tirer des enseignements à partir du composé non substitué seul mais la présence de substituants met en évidence des effets plus précis.

Pour la position 4,4'-Br le maximum de la bande primaire est déplacé vers les courtes longueurs d'onde de -12 nm ; on observe en même temps un effet hypochrome très important ($\Delta \log \epsilon = -0,37$)

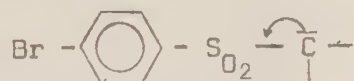
TABLEAU II-8 : Spectres de $(X-C_6H_4-SO_2)_2CH_2$

Substituants	molécule (dioxanne)				Carbanion (EtOH + EtONa)			
H	222	(4,31)	267	(3,41)	*	267	(3,85)	
4,4'- Br	240	(4,58)	270,5	(3,38)	228	(4,21)	280	(3,84)
3,3'- Br	227	(4,24)	278	(3,44)	220	(4,20)	275	(3,79)
2,2'- Br	227	(4,26)	278	(3,65)	221	(4,13)	274	(3,90)
4,4'- NO ₂	251	(4,42)	(290)	(3,64)	255	(4,13)	320	(3,80)
composé <u>e</u>	225	(4,25)	260	(3,31)	227	(4,14)	268	(3,80)

* non mesurable, limite de résolution ≈ 217 nm

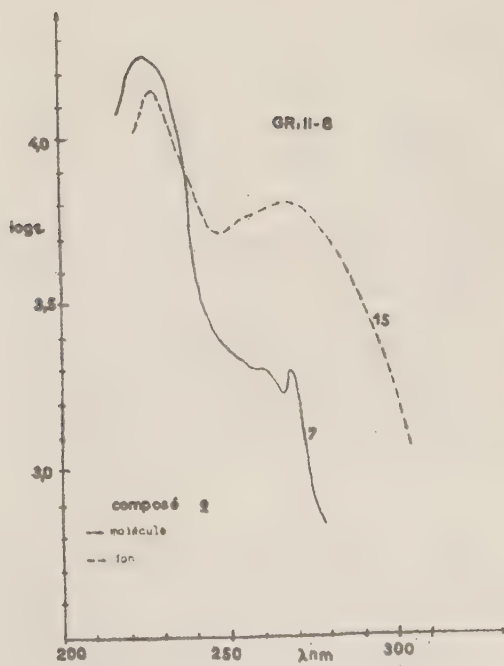
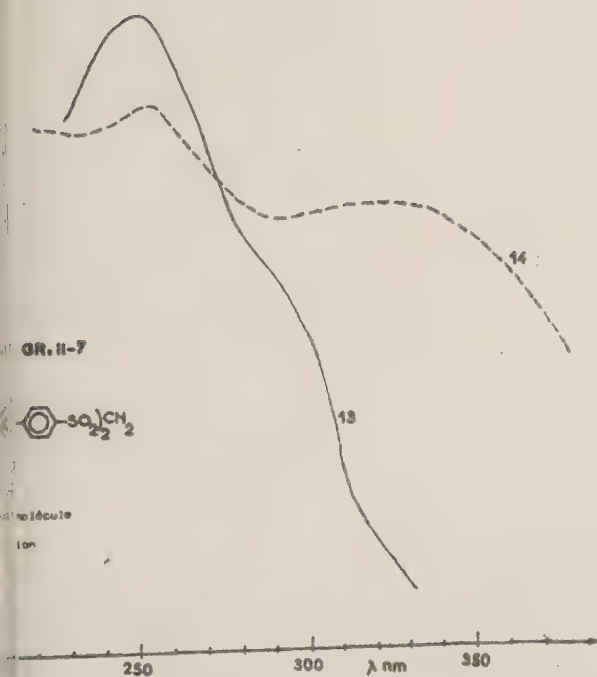
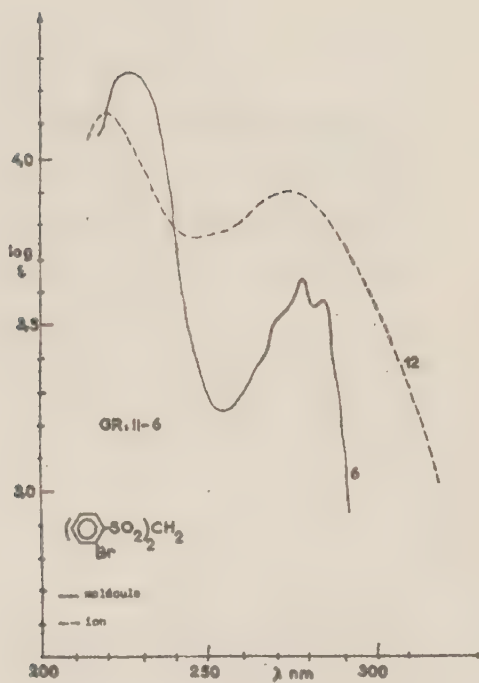
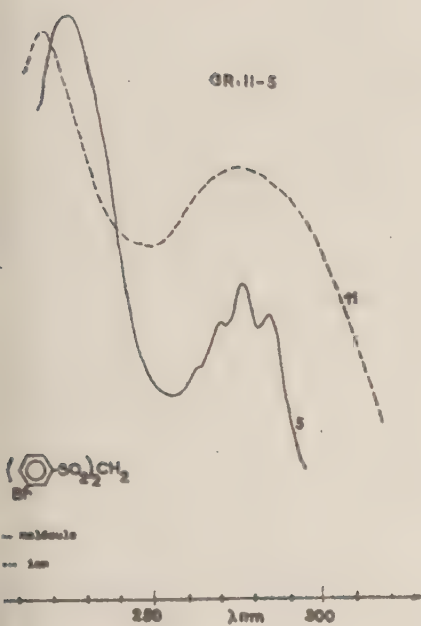
Des effets de déplacement semblables existent pour les cas de substitution 3,3' - Br et 2,2' - Br, mais avec des valeurs inférieures.

Les écarts enregistrés sur la bande primaire marquent une décroissance du moment d'interaction Br (donneur)... SO₂ (accepteur) (maximum en position 1 - 4) assurément parce que la liaison S - C (central) acquiert un caractère de double liaison par le mécanisme :



La charge négative portée par l'atome de carbone tend à se localiser en utilisant l'orbitale hybride vacante sur l'atome de soufre. Ceci entraîne une régression du pouvoir accepteur vis à vis du noyau aromatique ; et permet d'expliquer le léger déplacement bathochrome observé pour le substituant 4,4' - NO₂.

Le spectre du carbanion de ce dernier composé (courbe 14) est marqué par l'apparition d'une large zone d'absorption dont le maximum se situe vers 320 nm. Celle-ci est très vraisemblablement attribuable à l'ion dans sa localité plutôt qu'à une augmentation très importante de l'intensité de la bande secondaire.



ICE et OAE (20c) commentant les résultats de FEHNEL et CARMACK admettent une importante stabilisation par résonance à l'état excité dans laquelle le soufre peut accepter un électron du carbanion de la façon suivante :



Cette hypothèse vaut en particulier dans le cas du bis (méthylsulfonyl) méthane. Pour le substituant 4,4' - NO₂ on peut penser que la délocalisation inclue la totalité de la molécule pour créer ce que nous appelons l'absorption de l'ion. Cette explication s'applique aussi aux donneurs d'électrons, mais l'effet observé est moins important.

Dans les spectres obtenus en milieu basique la seconde bande est toujours large avec un maximum mal défini ce qui va dans le sens de l'hypothèse proposée.

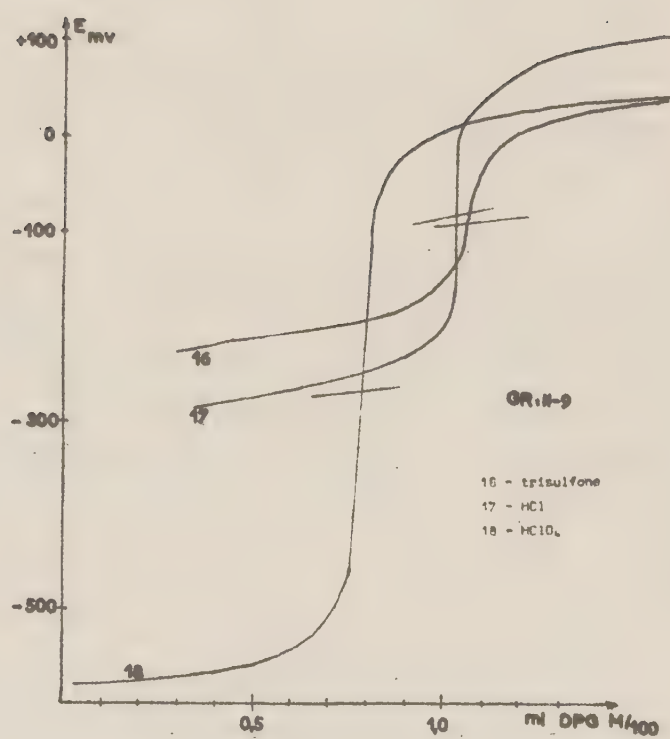
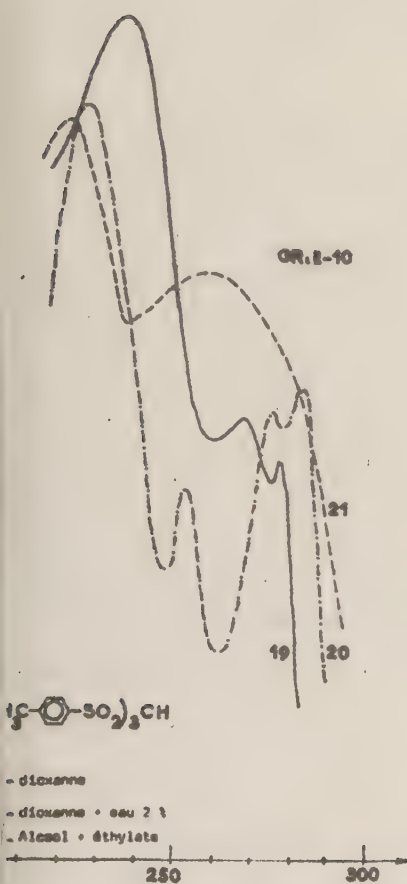
2) tris (phénylsulfonyl) méthanes :

Ces composés sont des acides forts dans le milieu eau-acétone jusqu'à 80 % d'acétone en poids ils sont complètement dissociés.

AUFAUVRE (65) a spécialement comparé par une méthode potentiométrique, les acidités du tris (chloro-4 phénylsulfonyl) méthane de HCl et de HClO₄ dans des milieux très riches en acétone et dans l'acétone pure en utilisant la diphenylguanidine comme titrant.

Dans le solvant pur la courbe de titrage de la trisulfone (courbe 16) s'éloigne de celle de HClO₄ (courbe 18) quant à la position du point d'inflexion mais ne diffère pas beaucoup de celle de HCl (courbe 17). La dissociation des acides forts dans les solvants organiques est encore mal connue mais on admet que HCl existe à l'état partiellement dissocié dans l'acétone (66), la même hypothèse peut s'appliquer à la trisulfone. Avec cette famille de composés on dispose donc d'acides forts parfaitement cristallisés, possédant un spectre ultraviolet différent à l'état moléculaire ou ionique comme nous allons le voir, susceptibles d'être utilisés pour certaines études physico-chimiques.

Au cours de l'étude spectrale de ces composés, on retrouve rapidement leur propriété de dissociation aisée. Ainsi le tris (méthyl-4 phénylsulfonyl) méthane est suffisamment soluble pour une détermination de son spectre d'absorption dans le milieu mixte eau-dioxane.



Entre les courbes obtenues dans le dioxanne pur (courbe 19) contenant 2 % d'eau en poids (courbe 20) il existe déjà des différences intéressantes : en présence d'eau on observe une influence sur la bande primaire identique à celle décrite pour les disulfones en milieu basique, plus, la bande secondaire n'est plus recouverte, elle montre une remarquable structure vibrationnelle. Le mécanisme du déplacement bathochrome qu'on a attribué pour la bande primaire, dans le cas de la molécule, est clairement en évidence.

Le spectre du carbanion (courbe 21) est obtenu indifféremment dans les milieux suivants : dioxanne - eau 10 % en poids, éthanol + éthylate de sodium, éthanol à 96 volumes. Dans chaque cas les spectres sont superposables.

La comparaison des courbes 20 et 21 montre que en présence de 2 % d'eau la dissociation n'est pas suffisante pour créer une absorption propre à l'ion dans la région 250-290 nm, mais l'effet enregistré sur la bande primaire est cependant très important. Ceci confirme ce que nous avons déjà vu pour les disulfones, à savoir que dans la région 250-290 nm les phénomènes concernés sont multiples.

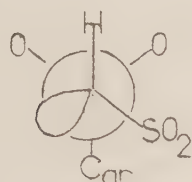
Pour les tris (phénylsulfonyl) méthanes la stabilisation par résonance du carbanion devrait être importante et entraîner un déplacement de l'absorption vers le rouge de la seconde bande par comparaison avec les tris (phénylsulfonyl) méthanes ; les valeurs consignées dans le tableau II-9 à l'examen de la courbe 21 indiquent le contraire, le maximum d'absorption est déplacé vers le bleu. La conjugaison ionique est faible.

TABLEAU II-9 : Spectres de $(X-C_6H_4 - SO_2)_3 CH$

Substituants	molécule (dioxanne)				Carbanion (EtOH + EtONa)			
H	228	(4,72)	269	(3,81)	217	(4,41)	260	(4,06)
1',4" - CH ₃	237	(4,72)			223	(4,45)	260	(4,04)
1',4" - Cl	241	(4,76)			226	(4,52)	263	(4,13)
1',4" - Br	247,5	(4,76)			232	(4,58)	265	(4,21)

On peut se demander si cette différence n'est pas due à un changement de structure du carbanion, en effet, un certain nombre de preuves tendent à montrer que le carbanion tris (sulfonyl) méthanique adopte une structure plane (61) (62).

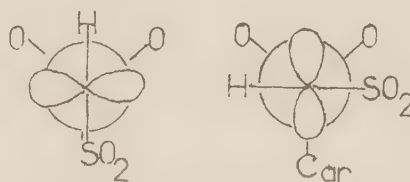
Pour les gem-disulfones, CRAM (63) admet une hybridation sp^3 de l'atome de carbone porteur de la charge négative, avec des interactions de dipôles minimisées (fig : II-11a)



sp^3

a)

fig : II-11



sp^2

b)

La structure plane favorise une délocalisation privilégiée entre trois fonctions sulfones, comme cela apparaît sur le spectre aux rayons X et d'ammonium du tris (méthylsulfonyl) méthane où chaque liaison C-S a 20 % de caractère d'une double liaison. A l'état photoexcité la stabilisation par résonance de l'ion suivant le mécanisme :



pourrait être ainsi moins importante que dans les disulfones.

Actuellement la stéréochimie du carbanion α -sulfonyl est discutée pour celui-ci, COREY et ses collaborateurs (50) admettent une hybridation sp^2 dans tous les cas (fig : II-11b). Cette étude ne peut pas apporter des éléments décisifs en faveur d'une hypothèse, essentiellement parce que l'état photoexcité de l'ion demeure un objet d'incertitude, cependant dans le tableau II-8 on voit que le spectre du carbanion cyclique e n'est pas différent de celui de ses homologues en chaîne ouverte, or, on peut vraisemblablement retenir pour celui-ci une structure sp^3 (fig : II-12)

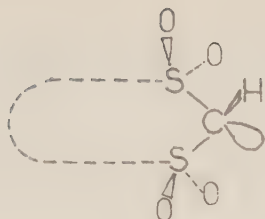


fig : II-12

cette remarque serait en faveur de l'hypothèse proposée par CRAM et aussi
l'explication donnée pour les différences spectrales indiscutables entre
les gem-di et trisulfones en milieu basique.

TROISIEME CHAPITRE

MOMENTS DIPOLAIRES ET CONFORMATIONS PREFERENTIELLES

Ce travail a été possible grâce à la collaboration très importante de MM. C. PIGENET et H. LUMERDO (39) que nous remercions très vivement.

L'étude des spectres ultraviolets en milieu neutre, montre que la conjugaison n'est pas modifiée d'une façon importante entre les différentes séries de sulfones. Ce résultat est l'indication d'une conformation au niveau du groupement phénylsulfonyl pratiquement identique dans tous les cas, mais il s'avère insuffisant pour une connaissance plus approfondie de l'arrangement moléculaire dans les bis- et tris (phénylsulfonyl) méthanes.

L'examen des moments électriques de ces composés apporte sur ce sujet des éléments nouveaux et leur interprétation est facilitée par l'utilisation possible des moments de groupes des phénylsulfonylméthanés, approximation convenable, d'après ce qui précède.

Les valeurs des moments électriques (en unité Debye) pour les quelques sulfones étudiées ont été groupées dans le tableau II-10. Au cours de ce travail le moment du mésitylsulfonylméthane a également été mesuré, sa valeur est de 4,85 D en solution dioxannique, elle est voisine de celle (4,79 D) mesurée au sein du benzène.

stituants X	X-C ₆ H ₄ -SO ₂ CH ₃		(X-C ₆ H ₄ -SO ₂) ₂ CH ₂		(X-C ₆ H ₄ -SO ₂) ₃ CH	
	μ (b)	μ (d)	μ (b)	μ (d)	μ (b)	μ (d)
H	4,68	4,72	4,53	4,26	4,29	4,50
4 - F				3,25		3,55
3 - Cl	4,39 (39)			4,11		
4 - Cl	3,82 (39)			3,28	3,8 ₃	3,67
4 - NO ₂	3,47 (39)			3,14		

μ (b) moment déterminé dans le benzène

μ (d) " " " " dioxanne

- CONFORMATION DU MESITYLSULFONYLMETHANE

Pour l'interprétation de son spectre ultraviolet notamment, on peut se demander si le mésitylsulfonylméthane possède comme le phénylsulfonylméthane (fig : II-7) la conformation A, s'il a la conformation B ou encore s'il possède une conformation A' ou B' qui se déduit de l'une ou de l'autre par une rotation du phényle d'un angle inférieur à 45° (comme nous l'avons supposé pour le bromo-2 phénylsulfonylméthane).

Le spectre ultraviolet (tableau II-1) et la valeur du moment électrique (μ(b) = 4,79 D) indiquent que dans cette molécule la conjugaison du mésityle avec le radical -SO₂CH₃ est plus grande que celle de phényle avec le même radical dans le phénylsulfonylméthane (40) (41). Ceci peut s'expliquer de deux manières :

a) la molécule de mésitylsulfonylméthane possède une conformation A', définie par un angle (Ph, CSb) inférieur à 45°, assez petit pour que l'énergie de résonance E_R (B') quoique inférieure à E_R (B) soit tout de même supérieure à E_R (A) ;
 c'est possible puisque E_R (B) est notablement supérieure à E_R (A) dans la théorie de KOCH et MOFFITT (33).

b) le mésitylsulfonylméthane a la conformation orthogonale A (fig : II-13) et sa conjugaison est accrue par rapport à celle du phénylsulfonylméthane par la charge négative π que porte le carbone substitué 1, charge qui provient des effets inductifs et d'hyperconjugaison des trois substituants méthyle en 2, 4 et 6 sur le phényle.

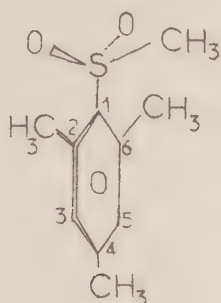


fig : II-13

La distance entre un méthyle en 2 ou en 6 et un des oxygènes du sulfonyle dans la conformation A de la fig : II-13, a une valeur telle qu'il peut exister entre eux une attraction électrostatique : l'orthométhyl benzaldéhyde, où il existe un effet de ce genre, possède la conformation S-cis [67] ; le propionaldéhyde a une conformation "éclipsée" [68]. Les deux méthyles fixés sur les carbones 2 et 6 étant tous deux également sollicités par les oxygènes du sulfonyle, le mésityle ne tourne pas. La conformation A paraît plus probable que la conformation B', car dans cette dernière il doit exister une répulsion entre un des méthyles en ortho- et le méthyle sur le sulfonyle.

Cette dernière hypothèse a été proposée récemment par LUMBROSO [69] Elle se trouve confirmée par l'étude radiocristallographique du composé communiquée par KOSTURKIEWICZ et STRUCHKOV [70]. Les auteurs observent pour cette conformation A des déformations prononcées de la molécule, dues à la compression des groupements fonctionnels autour du groupement sulfonyle.

Ainsi le spectre ultraviolet de la molécule est bien, comme nous l'avons noté un cas particulier et le déplacement vers le rouge des bandes n'est pas attribuable à une conformation spéciale mais à la trisubstitution en 2, 4, 6. Ce spectre n'apporte pas la preuve d'une absence d'inhibition stérique de conjugaison dans les phénylsulfonylméthanes comme cela a parfois

proposé (40) (41). En fait, pour le spectre du bromo-2 phénylsulfonylméthane, lorsque l'angle (Ph, CSb) décroît effectivement dans l'intervalle 0-45°, l'énergie de résonance de la molécule diminue sensiblement mais conserve une valeur supérieure à celle du phénylsulfonylméthane (tableau 1) ce qui est en accord avec le cas IIa de conjugaison (fig II-6) prévu par KOCH et MOFFITT (33).

MOMENTS DIPOLAIRES DES PHENYLSULFONYLMETHANES :

Dans les phénylsulfonylméthanés le moment dipolaire de la molécule fait un certain angle avec l'axe 1-4 du groupement phényle substitué en 1. Celui-ci peut être obtenu par les formules suivantes :

$$\cos \theta = \frac{\mu_0^2 - (\mu_0^2 + \mu_S^2)}{2 \mu_0 \mu_S} \quad (\text{substitutions en 1-4})$$

$$\cos \theta = \frac{\mu_0^2 + \mu_S^2 - \mu^2}{\mu_0 \mu_S} \quad (\text{substitutions en 1-3})$$

μ_0 désigne le moment de $C_6H_5SO_2CH_3$

μ_S " " " " $X-C_6H_5$

μ " " " " $X-C_6H_4SO_2CH_3$

Les sulfones avec $X = H, 4 Cl, 3 Cl, 4 Br, 4 NO_2$ ont été étudiées par LUMBROSO et PASSERINI (39). Les auteurs ont établi que le moment du phénylsulfonylméthane ($\mu(b) = 4,88 D$) fait avec l'axe $C_{Ar} - S$ un angle θ de 49° ; il est situé dans le demi plan $C_{Ar}Sb$, b désignant la bissectrice de l'angle OSO (voir fig : II-7).

Pour les substituants $X = 4F, 4Cl, 4NO_2$ les angles θ sont respectivement de 62°, 64° et 100°.

Le phénylsulfonylméthane non substitué possédant la conformation orthogonale A, on ne prévoit de ce fait qu'un seul conformère pour ses dérivés substitués en méta. Pour le chloro-3 phénylsulfonylméthane qui nous intéresse le moment (4,39 D) est en accord avec celui (4,42 D) calculé pour une conformation AX non déformée ($(Ph, CSb) = 0$), ce qui tend à montrer l'absence d'effet de répulsion entre le substituant et une des liaisons $S - O$. L'angle

Le son moment est très voisin de celui du phénylsulfonylméthane.

Après cette mise au point sur la direction des moments électriques dans les monosulfones étudiées, il nous est alors possible de tenter une interprétation des valeurs expérimentales obtenues pour les moments électriques des gem-disulfones et gem-trisulfones.

III - SUR LES CONFORMATIONS PREFERENTIELLES DES GEM-DISULFONES

Le problème que pose la conformation des gem-disulfones $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ est ardu et on ne peut espérer, à partir des valeurs des moments dipolaires, obtenir qu'une simple indication sur leurs conformations préférentielles.

Nous avons admis au cours de la discussion qui suit que :

a) La composition en isomères de rotation (conformères) est la même quand $X = \text{H}$, $p\text{-F}$, $p\text{-Cl}$ et $p\text{-NO}_2$.

b) le moment de chacun des groupes PhSO_2Me a pour valeur 4,72 D et fait avec l'axe $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{S}$ un angle de 50° (39).

c) Les moments des groupes $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2)$, supposés égaux à ceux des molécules $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me})$ correspondantes, font avec l'axe $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{S}$ les angles (θ) respectifs de 64° , 64° et 100° suivant que $X = \text{F}$, Cl ou NO_2 .

d) Les angles SCS et $\text{C}_{\text{Ar}}\text{SC}$ sont de $109,5^\circ$ (38) et les angles Ph , CSb de 90° (71) : si ce dernier angle change (dans certaines des conformations) le moment du groupe ArSO_2CH_2 n'en n'est pas affecté.

Le propane possède une conformation (que nous appellerons A_0) de symétrie C_{2v} où, chacun des hydrogènes (H_a et H_α) étant décalé ("staggered") par rapport aux hydrogènes (H_d et H_δ) du méthylène central, les hydrogènes H_b et H_β , H_c et H_γ sont en occultation (72). Les conformations qui s'en déduisent par rotation de 60° d'un méthyle des deux méthyles de 60° dans le même sens et des deux méthyles, en sens opposé, de $+60^\circ$ et de -60° , seront désignées respectivement par B_0 , C_0 et D_0 . Dans le conformère B_0 , les hydrogènes occupent les positions a' , b' , c' ; α , β et γ ; dans C_0 les places a' , b' , c' ; α' , β' , et γ' ; et dans D_0 les sites a' , b' , c' ; α'' , β'' et γ'' (fig : II-14).

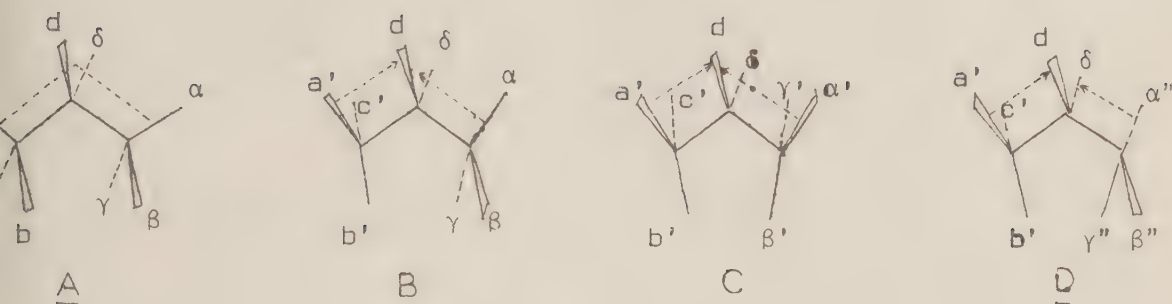


Fig : II-14 : Conformations possibles pour le propane. La forme stable est la forme A.

On peut considérer pour les gem-disulfones quatre classes A, B, C, D de conformères, qui n'ont pas le même poids statistique g . A l'intérieur de chacune de ces classes les conformères se déduisent d'un conformère initial $A_0, \dots, D_0$, défini par les positions occupées par les carbones aromatiques liés directement aux sulfures (ant. : antipode de ; id. : identique à) :

Classe	Poids g	Conformère initial
A	1	$a\alpha$
B	2	$a\alpha'$ ant. $a'\alpha$
C	1	$a'\alpha'$ id. $a''\alpha''$
D	2	$a'\alpha''$ ant. $a''\alpha'$

Il est aisé de voir que l'on peut faire correspondre à chacun des conformères de la classe D un conformère identique de la classe C. Les classes C et D sont donc superposables.

Les conformères appartenant aux classes A, B et C sont indiqués dans le tableau II-11.

Classe A.....	$a\alpha$ $(a\beta \text{ id. } c\alpha) \text{ ant. } (a\gamma \text{ id. } b\alpha)$ $b\beta \text{ id. } c\gamma$ $b\gamma \text{ ant. } c\beta$
Classe B.....	$a'\alpha \text{ ant. } c'\alpha$ $b'\alpha$ $a'\beta \text{ ant. } c'\gamma$ $a'\gamma \text{ ant. } c'\beta$ $b'\beta \text{ ant. } b'\gamma$
Classe C.....	$a'\alpha' \text{ id. } c'\gamma'$ $a'\gamma' \text{ ant. } c'\alpha'$ $b'\beta'$ $(a'\beta' \text{ id. } b'\gamma') \text{ ant. } (b'\alpha' \text{ id. } c'\beta')$

TABLEAU II-11

Les moments calculés des conformères "distincts" (de moment différent) ont des valeurs inscrites dans le tableau II-12.

TABLEAU II-12

Conformère	$\mu (C_6H_5SO_2)_2CH_2$	$\mu (p-FC_6H_4SO_2)_2CH_2$	$\mu (p-ClC_6H_4SO_2)_2CH_2$
α	9,3 D	7,6 D	7,6 D
β	6,6	5,4	5,4
β	7,1	4,9	4,8
γ	0,7	0,9	0,9
$'\alpha$	8,5	7,0	7,0
$'\alpha$	5,5	4,5	4,5
$'\beta$	7,9	5,9	5,9
$'\gamma$	3,6	3,5	3,5
$'\beta$	4,4	2,7	2,7
$'\alpha'$	9,3	7,2	7,2
$'\beta'$	4,0	1,4	1,3
$'\beta'$	5,0	3,9	3,9
$'\gamma'$	6,0	5,4	5,3
Experimental	4,53	3,25	3,28

Nous n'avons pas effectué le calcul des moments des conformères $(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ pour la raison suivante. L'angle entre le moment $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$ avec la liaison C (méthyle)-S n'étant que de 10° , une petite incertitude sur cet angle a pour conséquence de modifier considérablement la valeur des moments calculés.

Il est probable que les trois gem-disulfones $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ ($X = \text{H}, \text{F}$ ou Cl) existent sous plusieurs conformations préférentielles. Comme le substituant $p\text{-X}$ est situé assez loin du sulfonyle il est vraisemblable que, pour ces trois gem-disulfones, les "collections" de conformères préférentiels contiennent les mêmes conformères en proportion sensiblement égale. Si nous admettons cela, on voit que les conformères $a'\beta'$ et $a'\gamma'$ (respectivement superposables aux formes $b'\gamma'$ et $b'\beta''$) ont des moments assez éloignés des moments expérimentaux.

La conformation $a'\beta'$ serait plus stable (donc plus abondante) que les autres conformations car les interactions entre atomes non liés y sont moins répulsives, c'est ce problème que nous allons examiner maintenant.

La conformation des gem-disulfones est très difficile à élucider à cause du grand nombre de types d'interaction entre les atomes non liés qui y interviennent. Nous nous bornerons à quelques considérations qualitatives. Le méthylglyoxal possédant la conformation cis, où un des hydrogènes du méthyle vient se placer sous l'oxygène (73), le groupement OSCH serait particulièrement stable s'il possédait la conformation plane cis représentée sur la figure II - 15

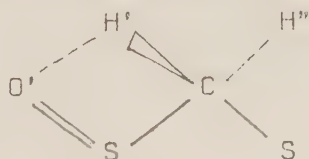


fig : II-15

Les circonstances défavorables se rencontrent quand deux oxygènes (appartenant aux deux sulfonyles) sont proches, c'est-à-dire quand ils sont tous deux situés dans un plan faisant un angle de 60° avec le plan SCS ou bien, en position cis, ils sont dans le plan SCS. Nous désignerons respectivement ces deux situations mutuelles des oxygènes sous les vocables de

voisinage" et de "contact". Une situation peu propice s'observerait également quand les carbones aromatiques (directement liés aux sulfures) occupent un par rapport à l'autre, ces positions. Pour des "situations" analogues, il est à présumer que les répulsions entre atomes non liés se classent dans l'ordre $(O', O'') > (C', C'') > (C', O'')$. Le propionaldéhyde possède pourtant une conformation cis (68) qui s'explique par une attraction entre le méthyle et l'oxygène ; entre un phényle et un oxygène placés "en regard", il doit exister une répulsion entre la charge négative de l'oxygène et les orbitales moléculaires π du sextet aromatique.

Dans toutes façons un voisinage est préférable à un contact. Dans les conformères de la classe B un des atomes (b' par exemple) est semi-décalé par rapport aux atomes β et γ . Le meilleur voisinage de ce type serait C', O'', O''

Dans le tableau II-13, nous avons indiqué les différentes "situations" qui se présentent dans chacun des conformères distincts :

Conformère	Contact (H, O)	Contact (X', Y'')	Voisinage (X', Y'')	Voisinage (X', X'', Y')
a α	-	-	(O, O) ₂	-
a β	-	-	C, O et O, O	-
b β	-	-	C, C et O, O	-
b γ	-	-	C, O et O, C	-
a' α	H, O	-	-	O; O, O
b' α	(H, O) ₂	-	-	C; O, O
a' β	H, O	-	-	O; O, C
a' γ	H, O	-	-	O; O, C
b' β	(H, O) ₂	-	-	C; C, O
a' α'	(H, O) ₂	O, O	-	-
a' γ'	(H, O) ₂	O, O	-	-
b' β'	(H, O) ₄	C, C	-	-
a' β'	(H, O) ₃	C, O	-	-

TABLEAU II-13

D'après les considérations développées précédemment les conformères les seraient $b'\alpha$, $a'\beta'$ et $b'\beta$. Le conformère le plus abondant serait ; si son moment est grand par rapport au moment expérimental (ce qui que la présence d'autre conformères moins polaires, comme $b'\beta$), la probabilité de réalisation de ce conformère est (en comptant son antipode) de 12. poids statistiques de $b'\beta$ et de $b'\alpha$ sont, respectivement de 4 et de 2.

Le moment de la gem-disulfone non substituée est, en solution aqueuse, inférieur de 0,27 D à sa valeur (4,53 D) au sein du benzène. Pour expliquer cela, on peut admettre que la gem-disulfone (supposée de conformation $a'\beta'$) forme avec le dioxanne un monocomplexe dans lequel la sulfone se fixe sur l'hydrogène le plus aisément accessible, sans doute sur l'hydrogène $H\delta$ environné de deux oxygènes, l'hydrogène $H\delta$ étant entouré d'un méthyle et d'un phényle qui, disposé à angle droit du plan CSb, présente un moment effectif particulièrement important. La liaison hydrogène C - H...O dioxanne étant polarisée dans le sens allant de l'hydrogène vers le carbone la polarité résulte de la contribution du schéma ionique $O^+ (dioxanne) - H\bar{C}$ et évoit bien pour le moment du complexe ($RCH(d)...dioxanne$) un moment inférieur à celui du soluté libre. La constante diélectrique du dioxanne (2,2) est très voisine de celle (2,3) du benzène, il est tout à fait improbable que l'effet de solvant soit dû, dans ce cas, à une modification apportée à l'équilibre conformationnel.

La gem-disulfone dihalogénée en méta ($m-ClC_6H_4SO_2$)₂CH₃ si on suppose que son squelette a aussi la conformation $a'\beta'$, peut exister sous deux conformations distinctes, selon la position respective des liaisons sulfonyles. Son moment expérimental (estimé à 4,5 D, en solution benzénique) est inférieur de 0,4 D à celui calculé pour un mélange équimoléculaire des quatre conformères considérés.

SUR LA CONFIGURATION SPATIALE DES GEM-TRISULFONES

Pour les gem-trisulfones ($p-XC_6H_4SO_2$)₃CH₃ on peut considérer 8 classes de conformères se déduisant l'une de l'autre par des rotations successives de 120° des trois sulfonyles. Les conformères initiaux sont définis par les positions des trois carbones aromatiques liés aux soufres. Nous représenterons par A, a et α les trois carbones situés dans les plans respectifs

CH, IS_2CH et IS_3CH , I désignant le point d'intersection de l'axe ternaire la pyramide $CS_1S_2S_3$ et de sa base (fig : II-16). Les sites A' , a' et α' déduisent des sites A , a et α par des rotations dans le même sens de $+60^\circ$. places A'' , a'' et α'' dérivent des positions A , a et α par des rotations de 0° ; Avec ces notations on peut écrire :

Classe	Poids	Conformère initial
A	1	$Aa\alpha$
B	2	$A'a\alpha$ ant. $A''a\alpha$
C	2	$A'a'\alpha$ ant. $A''a''\alpha$
D	2	$A'a'\alpha'$ ant. $A''a''\alpha''$
E	1	$A'a''\alpha$
F	1	$A'a'\alpha'$
G	2	$A'a''\alpha'$ ant. $A''a''\alpha''$
H	2	$A''a'\alpha'$ ant. $A''a'\alpha''$

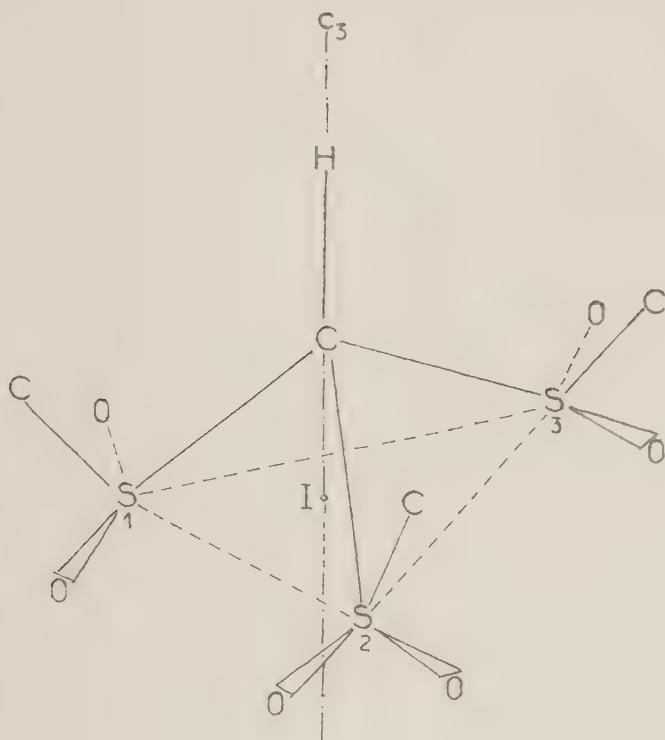


Fig : II-16 - Conformère A_0 = $Aa\alpha$ de la gem-trisulfone

après les considérations développées au paragraphe III, les conformères possibles sont ceux où il n'y a pas de contact (ou de voisinage) C, C ou O, O. Le conformère Bbβ a trois contacts favorables H, O et trois contacts C, O qui lui seraient peu. Son moment au sein du benzène est de $\mu(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3\text{CH} = 3,4$ ou 1,2 D, suivant que X = H, F ou Cl ; il serait diminué de $\Delta\mu$ en solution dioxannique si l'on admet que le dioxanne se fixe sur l'hydrogène unitaire au carbone central, dont l'acidité est accrue par l'effet inductif des trois sulfonyles.

Le conformère A'a'α' a trois voisinages C, O, trois voisinages O, O et aucun contact C, O. Son moment au sein du benzène (8,1 ; 6,6 ou 6,6 D) serait accru en milieu dioxannique de $\Delta\mu$. A "énergie égale" il serait deux fois plus abondant que Bbβ.

Des mélanges définis de ces deux conformères peuvent avoir un moment en accord avec le moment expérimental si l'on admet des pourcentages de 17, 20 et 33 % de A'a'α' pour les gem-trisulfones: non substituée, trifluorée, trichlorée en para. Cette hypothèse est critiquable en ce qu'elle ne prend pas compte que, en solution dioxannique, le moment $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{CH}$ est augmenté tandis que celui de $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3\text{CH}$ est diminué. Pour ce dernier, l'effet de solvant est plus petit et moins bien mis en évidence car le moment $\mu(b)$ n'a, en raison de la faible solubilité de cette gem-trisulfone dans le benzène, pu être déterminé qu'à 0,08 D près).

En effet, on prévoit si on retient cette hypothèse, $\Delta\mu$ étant petit devant un signe opposé à ceux observés pour les différences $\mu(d) - \mu(b)$ en ce qui concerne ces deux gem-trisulfones.

En raison de cela, et aussi parce que les conformères A'a'α' et Bbβ sont peut-être pas très stables ayant respectivement des contacts C, O et des voisinages O, O, on peut penser que la meilleure solution est de supposer un conformère largement prédominant, de symétrie C_3 , de moment dirigé H vers C (pour expliquer l'effet du dioxanne). Pour réduire l'ampleur des répulsions entre atomes non liés il faut que les trois carbones se projettent à l'intérieur des triangles OSO. Si nous partons de la conformation α définie par les angles $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0^\circ$, il faut pour décrire ce conformère qui n'appartient à aucune des classes considérées supposer, pour $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3\text{CH}$, des angles de rotation $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 102^\circ, 98^\circ$ ou 99° , suivant que X = H, F ou Cl.

Il est intéressant de confronter cette dernière hypothèse avec le résultat de l'étude radiocristallographique donné pour $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$ (58). La stéréochimie de cette molécule à l'état cristallisé est telle que les trois groupements CH_3 sont disposés tous du même côté du plan défini par S_2S_3 dans une symétrie C_3 ; ils occupent la partie de la molécule contenant plus d'espace (donc opposée à la liaison C-H). En utilisant les coordonnées données pour les atomes nous avons trouvé pour l'angle des plans $(\text{S I}, \text{C}_\text{H} \text{SC}_\text{Ar})$ rapporté à nos notations une valeur voisine de $+ 140^\circ$ par rapport au conformère $\text{A}\alpha\alpha$. Dans l'hypothèse d'une conformation semblable, cet angle se trouvera certainement réduit pour une gem-trisulfone aromatique pour diminuer les contacts C-O situés du même côté par rapport au plan S_2S_3 . Les valeurs proposées pour les angles ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 , apparaissent donc raisonnables.

En conclusion, l'étude des conformations préférentielles dans les n-disulfones et les gem-trisulfones aromatiques est abordée pour la première fois dans ce travail ; les résultats que l'on peut déduire des moments polaires de ces composés ont nécessairement un caractère approché, nous n'avons néanmoins pouvoir affirmer que les conformations indiquées seraient les plus stables. Lorsque les résultats de l'étude radiocristallographique cours au laboratoire de Monsieur RERAT sur le bis (fluoro-4 phénylsulfonyl) méthane seront connus, une première mise au point sera possible sur ces problèmes conformationnels.

QUATRIEME CHAPITRE

SPECTRES INFRAROUGES

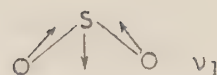
INTRODUCTION

Dans le domaine des conformations autour de l'atome de carbone central ou au niveau du chromophore $X-C_6H_4-SO_2$, la fonction sulfone joue un rôle prépondérant pour l'interprétation des résultats obtenus. Ce chapitre est consacré à l'étude proprement dite de cette fonction en rapport avec ce qui est déjà connu sur son absorption dans l'infrarouge.

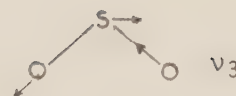
Le comportement spectral des autres groupements d'atomes n'est pas systématiquement étudié, ce travail complexe pourra constituer un sujet pour des investigations ultérieures. Pour quelques cas nous sommes cependant contents de prolonger cette étude aux liaisons adjacentes.

L'ensemble triatomique SO_2 se caractérise par la présence de bandes de vibrations propres dont quatre sont actuellement reconnues, on les identifie de la manière suivante :

- vibration symétrique de valence ν_1
(région 1185-1130 cm^{-1})
bande très intense



- vibration antisymétrique de valence ν_3
(région 1350-1300 cm^{-1})
bande très intense



- vibration de déformation δ et ρ
(région 500-600 cm^{-1})
bandes d'intensités variables



Les recherches effectuées concernent surtout les vibrations ν_1 et ν_3 ectement liées à la nature de la liaison S-O (74) (75) (76) ; mais les vauv récents de mesures spectroscopiques (77) (78) (79) ou théoriques) font une part importante aux vibrations de déformation.

ne manière générale la portion de spectre que nous avons étudiée avec un ayage lent et une précision de l'ordre du cm^{-1} s'établit entre 1100 et 0 cm^{-1} ; elle est relative aux vibrations de valence de la fonction sulfone. spectrophotomètre Leitz utilisé ne permet pas l'exploration de la région -600 cm^{-1} . Cependant, l'enregistrement des spectres sur un appareil de tine Perkin-Elmer 637 nous a permis d'identifier avec certitude la bande vibration dans le domaine 540-580 cm^{-1} (CHCl_3 ou CH_3CN) avec les carac- istiques suivantes :

- Phénylsulfonylméthanes - intensité variable, bande fine
- Bis (phénylsulfonyl) méthanes - intensité moyenne, bande fine
- Tris (phénylsulfonyl) méthanes - très intense et très fine

Mais la précision de lecture sur cet appareil est insuffisante r une bonne étude de celle-ci et dans certains cas de substitutions, son ntification est rendue difficile par le nombre de bandes présentes.

Dans les molécules que nous avons étudiées, deux influences prépon- antes peuvent entraîner *a priori* un changement dans la répartition des

étés électroniques du vibreur > SO₂ (caractérisées par ν_1 et ν_3), d'une et les effets électroniques bien connus des substituants à l'intérieur d'une ie de sulfones et d'autre part la variation du caractère électronégatif l'atome de carbone central différemment substitué entre les séries de sul- es. Nous allons étudier les résultats obtenus dans le but de déterminer si s effets sont seuls à entrer en jeu.

- RESULTATS :

Les mesures consignées dans les tableaux II-14, II-15 et II-16 ont effectuées dans les conditions expérimentales suivantes :

- solvant : CHCl₃
- concentration : M/100
- épaisseur de cellule : 0,4 mm

faible solubilité des tris (phénylsulfonyl) méthanes nous a contraint pérer pour cette série en solution saturée ; dans quelques cas mention- celle-ci s'est avérée insuffisante pour une mesure correcte.

• Rôle de la substitution sur le noyau aromatique

Au cours de l'étude des spectres électroniques nous avons consi- é essentiellement pour chaque substituant sa capacité à faire varier la ité de probabilité électronique pour les électrons de symétrie π , par effet mésomère. Mais pour les spectres vibrationnels nous devons tenir pte de la totalité des effets électriques pouvant influencer sur les dis- ces interatomiques, notamment des effets inductifs propres à chaque subs- uant. On a défini dans ce sens des constantes de substituants permettant caractériser les résultantes de leurs effets électriques. Différentes elles existent, calculées à partir de variations d'enthalpie libre de ctions. Elles ont été comparées récemment, dans notre laboratoire, au rs du travail effectué par DAUPHIN (81).

La modification des fréquences ν_1 et ν_3 produite par l'introduction substituants sur chaque noyau aromatique apparaît dans les déplacements $\nu_X - \nu_H$ notés pour les trois séries de sulfones. Il est intéressant de rfronter les valeurs obtenues pour ceux-ci avec l'influence des substi- nts définie dans l'échelle des constantes σ^+ mentionnées dans le ta- au II-17, pour des raisons que nous allons exposer.

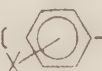
TABLEAU II-14

Vibrations de valence de SO_2 pour $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{CH}_3$ (CHCl_3)

Substituants	Vibration antisymétrique	$\Delta(\nu_{\text{X}} - \nu_{\text{H}})$	Vibration symétrique	$\Delta(\nu_{\text{X}} - \nu_{\text{H}})$
4 - NH_2	1305 cm^{-1}	- 15 cm^{-1}	1144 cm^{-1}	- 11 cm^{-1}
(3,4) - $(\text{OCH}_3)_2$	1314	- 6	1148 - 1136 *	- 17
4 - OCH_3	1319	- 1	1146	- 7
4 - CH_3	1318	- 2	1150	- 3
3 - CH_3	1320	0	1147	- 6
4 - F	1323	+ 3	1151	- 2
H	1320	0	1153	0
4 - Cl	1323	+ 3	1156	+ 3
4 - Br	1321	+ 1	1156	+ 3
3 - Br	1323	+ 3	1155	+ 2
2 - Br	1321	+ 1	1156	+ 3
4 - NO_2	1331	+ 11	1157	+ 4
3 - NO_2	1332	+ 12	1161	+ 8
(2,4,6) - $(\text{CH}_3)_3$	1312	- 8	1150	- 3 +
sulfone <u>f</u>	1327	+ 7	1162	+ 9
sulfone <u>g</u>	1312	- 8	1149	- 4

* doublet

TABLEAU II-15

Vibrations de valence de SO₂ pour ( - SO₂)₂CH₂ (CHCl₃)

Substituants	Vibration anti symétrique	$\Delta(\nu_X - \nu_H)$	Vibration symétrique (doublet)	$\Delta(\nu_X - \nu_H)$
(3,4-3',4')-(OCH ₃) ₂	1336 cm ⁻¹	- 4 cm ⁻¹	<u>1138</u> - 1160 cm ⁻¹	- 12 cm ⁻¹
4,4' - OCH ₃	1336	- 4	<u>1146</u> - 1157	- 4
4,4' - CH ₃	1340	0	<u>1148</u> - 1163	- 2
3,3' - CH ₃	1340	0	<u>1141</u> - 1161	- 9
4,4' - F	1343	+ 3	<u>1148</u> - (1153)	- 2
H	1340	0	<u>1150</u> - 1166	0
4,4' - Cl	1344	+ 4	<u>1153</u> - 1166	+ 3
3,3' - Cl	1344	+ 4	<u>1153</u> - 1169	+ 3
4,4' - Br	1343	+ 3	<u>1152</u> - 1168	+ 2
3,3' - Br	1344	+ 4	<u>1151</u> - 1167	+ 1
2,2' - Br	1340	0	<u>1152</u> - 1168	+ 2
4,4' - NO ₂	1349	+ 9	<u>1153</u> - **	+ 3
sulfone <u>e</u>	1344	+ 4	1160	+ 10

* substituant 4,4'-NH₂ insoluble dans CHCl₃

* * seconde bande non apparente dans CHCl₃ (solution saturée)
(dédoublément très net dans l'acétone (1154 - 1172))

v maximum le plus intense

TABLEAU II-16

Vibrations de valence de SO_2 pour ( $-\text{SO}_2$) $_3\text{CH}$

(CHCl_3 , solution saturée)

Substituants	Vibration anti symétrique	$\Delta(\nu_{\text{X}} - \nu_{\text{H}})$	Vibration symétrique	$\Delta(\nu_{\text{X}} - \nu_{\text{H}})$
4,4',4'' - OCH_3	1354 cm^{-1}	- 3 cm^{-1}	(1153) - 1159 cm^{-1}	- 8 cm^{-1}
4,4',4'' - CH_3	1351	- 6	(1158) - 1165	- 2
4,4',4'' - F	1361	+ 4	1156 - 1171 * *	- 9
H	1357	0	(1161) - 1167	0
4,4',4'' - Cl	1361	+ 4	(1161) - 1166	- 1
4,4',4'' - Br	1360	+ 3	(1160) - 1168	+ 1

- * substituant 2,2',2'' - Br insoluble dans CHCl_3
 * * doublet
 (v) inflexion dans la bande d'absorption

TABLEAU II-17

Constantes σ^+ des substituants (81)

Substituants	σ_p^+	σ_m (normaux)
NH ₂	- 1,3	
OCH ₃	- 0,78	
CH ₃	- 0,31	- 0,07
F	- 0,07	
Cl	+ 0,11	+ 0,37
Br	+ 0,15	+ 0,39
NO ₂	+ 0,78	+ 0,71

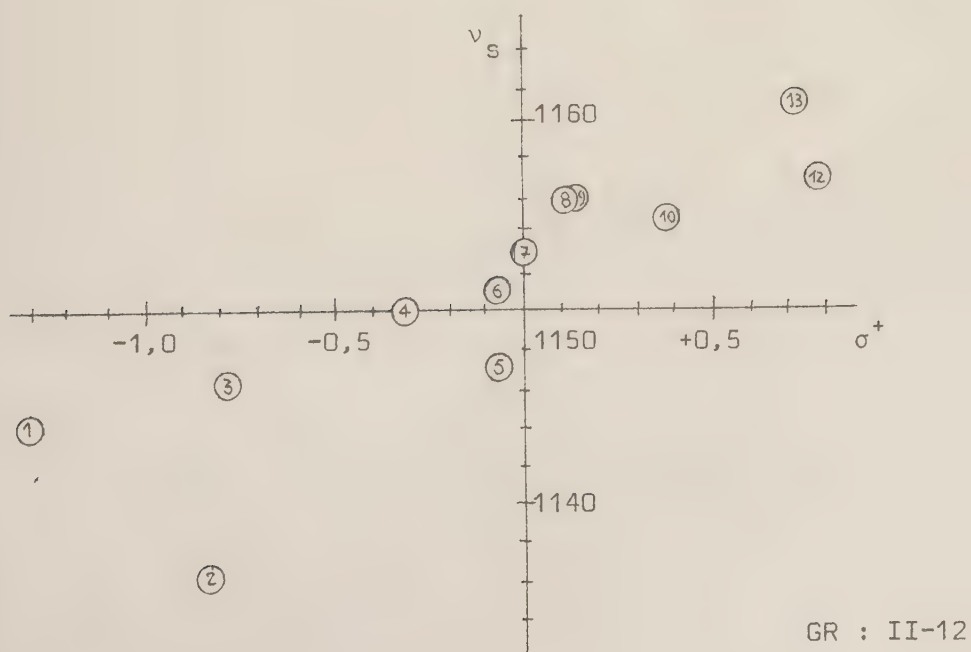
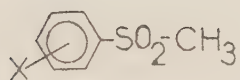
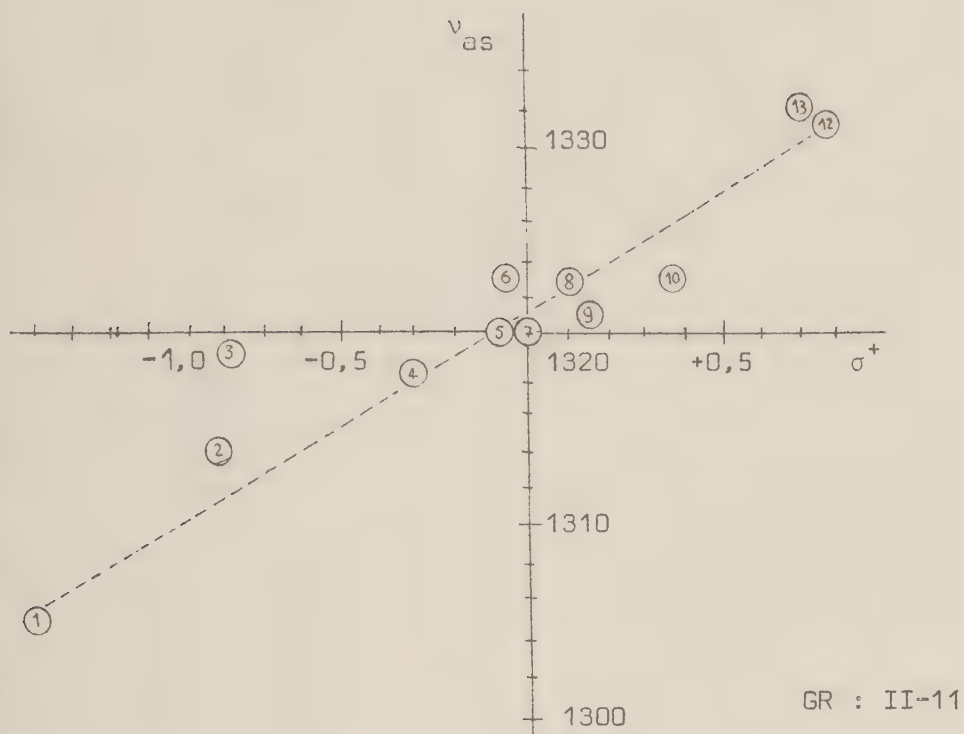
Les coefficients mentionnés dans ce tableau sont calculés par BROWN et KAMOTO (82) à partir de la solvolysé des chlorures du phényldiméthylcar-
bonyle où l'espèce réactionnelle (carbonium) est déficiente en électrons, ce
entraîne pour les substituants donneurs des constantes spéciales.

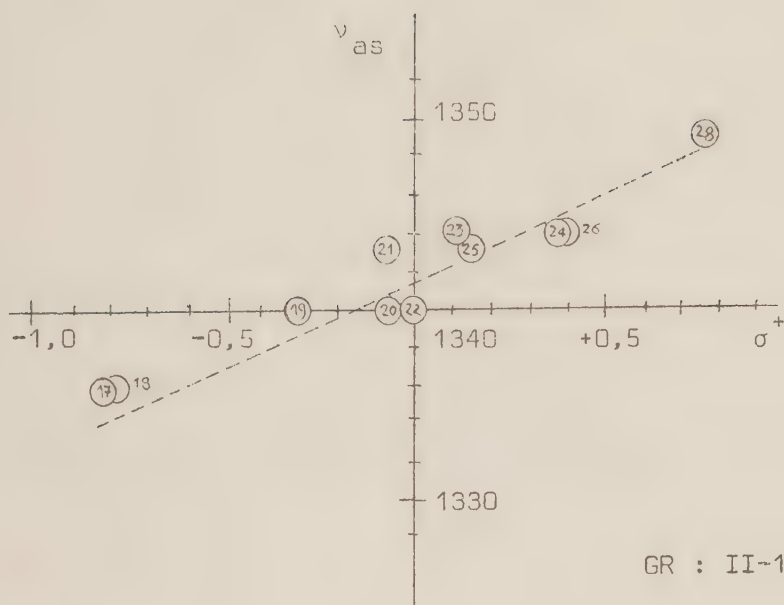
Dans le cas de certaines fonctions liées à un noyau aromatique par
un atome chargé positivement :



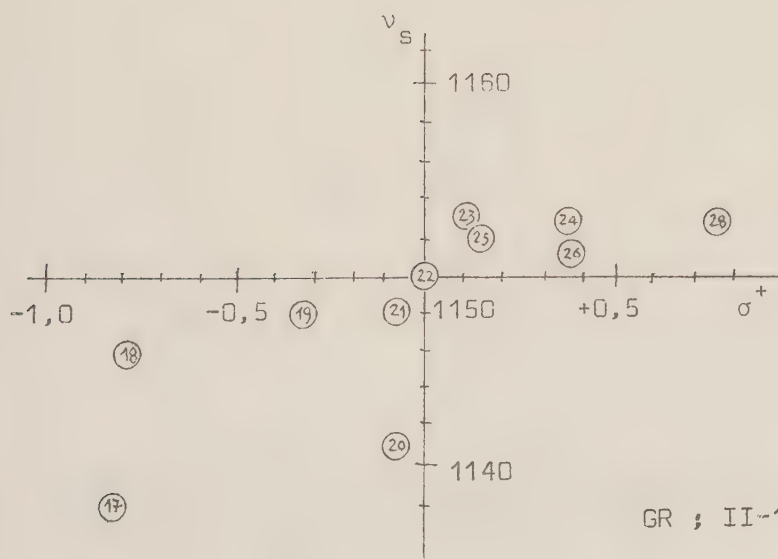
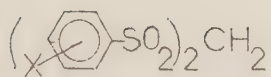
est ramené à une structure électronique comparable qui permet d'établir
une relation linéaire entre le déplacement de leurs bandes infrarouges et les
coefficients σ^+ . C'est la raison qui nous a incités à entreprendre une étude
statistique pour les sulfones.

Les graphiques II-11 à II-16 donnent une représentation des varia-
tions $\nu_X - \nu_H = f(\sigma^+)$ qu'il est possible d'obtenir à partir des fréquences
et ν_3 mesurées. La faiblesse des écarts $\Delta\nu$ enregistrés entraîne du point
de vue statistique une incertitude importante sur la pente de la droite moyen-
ne très supérieure à la précision expérimentale si on calcule cette incerti-
tude par la méthode des moindres carrés (81)); l'emploi de celle-ci pour jus-
tifier des corrélations obtenues n'apparaît donc pas nécessaire.

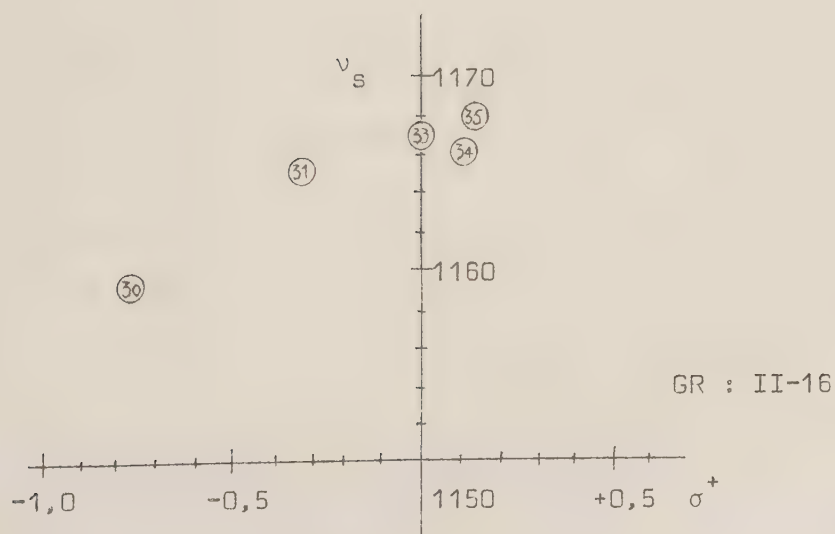
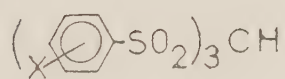
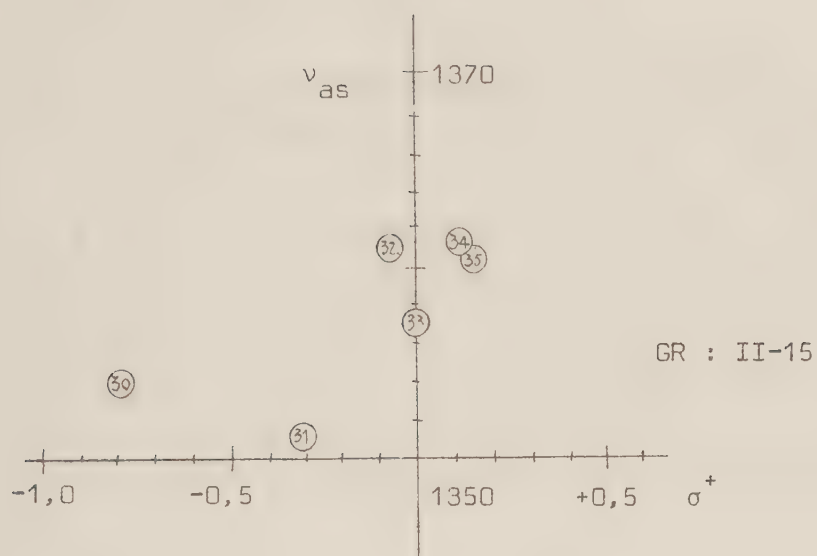




GR : II-13



GR : II-14



L'intérêt des graphiques tracés est surtout marqué pour les séries mono- et disulfoniques, le nombre de mesures expérimentales effectuées pour la série trisulfonique ne permettant pas un commentaire précis, en particulier parce que des points extrêmes manquent.

Pour les vibrations antisymétriques ν_3 on observe sur les graphiques I-11 et II-13 un groupement des points suivant une loi linéaire.

Cette remarque est particulièrement vraie dans le cas des bis (phénylsulfonyl) méthanes mais elle s'applique aussi aux phénylsulfonylméthanés, les déviations légères enregistrées pour cette dernière famille peuvent être attribuées sans aucun doute à une perturbation possible de la vibration ν_3 (CH_3) présente dans la même région si l'on se rapporte aux travaux récents de KRESZE (78), la corrélation enregistrée est néanmoins satisfaisante.*

Les déplacements $\Delta(\nu_X - \nu_H)$ correspondent donc sensiblement aux effets polaires définis dans l'échelle des constantes σ^+ , ainsi pour un substituant affecté d'une valeur σ^+ négative on observe un allongement de la liaison S-O marqué par une diminution de l'indice de liaison π et de la vibration de valence correspondante.

Le raisonnement inverse peut être tenu pour les substituants à coefficients σ^+ positifs. La densité électronique dans le vibreur SO_2 est donc directement influencée par l'effet de chaque substituant, cette remarque implique que la liaison soufre-oxygène possède, dans les molécules étudiées, un certain caractère de double liaison, une écriture semi-polaire $\text{S}^+ - \text{O}^-$ ne permet pas de rendre compte des résultats obtenus.

L'influence due à l'effet inductif et à l'effet mésomère pour chaque substituant est difficile à séparer. Dans un ouvrage récent, (86 a) WILLAMY admet seulement un effet inductif pur, ce qui n'est pas en accord avec l'utilisation possible des valeurs σ^+ . DAUPHIN (81) a étudié avec précision le même problème pour les vibrations $\nu_1 \text{SO}_2$ dans les arylsulfonamides $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NH}_2$ et trouve des constantes de substituants applicables dont les valeurs se situent entre l'échelle des σ_0 et des σ^+ , plus près des σ^+ .

Cette observation a déjà été faite, mais sur un nombre restreint de valeurs pour les phénylsulfonylméthanés (84) (85).

e dernier cas, le groupement $-NH_2$ attire beaucoup plus les électrons
 fet inductif que le groupement $-CH_3$ et tend à accroître l'effet induc-
 opre du sulfonyle.

Dans les molécules étudiées, les deux effets sont impliqués, mais
 nous avons pu le noter pour les spectres ultraviolets (où l'influence
 effet mésomère est prépondérante) .

la fonction sulfone est un groupement modérément accepteur
 trons et les changements de densité électronique sur celle-ci sont
 s, ce qui explique les écarts $\Delta\nu$ mesurés.

Les moments dipolaires connus pour les phénylsulfonylméthanés (39),
 certaines valeurs sont utilisées dans ce travail (tableau II-10), mettent
 dence de la même façon un effet accepteur modéré, mais l'interaction avec
 bstituants donneurs peut devenir importante. Dans le cas de l'amino-4
 sulfonylméthane ($\mu_D = 8,41$ D) le moment d'interaction $NH_2 \dots SO_2Me$
 1,4 D (39).

Pour les vibrations symétriques ν_1 , le groupement des valeurs sui-
 ne loi linéaire est médiocre. Certains substituants s'écartent nette-
 u domaine défini par les autres (GR : II-12 et II-14), en particulier
 (composés 12 et 28) dont le $\Delta\nu$ est anormalement faible, cette remarque
 ique également au substituant attracteur 4-CN étudié par MOMOSE (84)
 s la série des phénylsulfonyléthanes pour les mêmes substituants (87).
 ble que ce phénomène soit lié au type de la vibration puisqu'il n'est
 rceptible avec ν_3 . Pour avoir une idée plus précise des perturbations
 les on doit considérer l'arrangement stéréochimique autour du groupe-
 SO_2 ; c'est celui de la figure II-17 déjà discuté dans les chapitres pré-
 s :

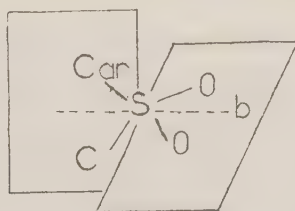


fig : II-17

Pour le mode normal de vibration symétrique ν_1 le déplacement de l'atome de soufre a lieu dans le plan bissecteur de O-S-O c'est-à-dire $C_{Ar}Sb$, suivant Sb ; ce déplacement est essentiellement perpendiculaire au plan $C_{Ar}Sb$ si on considère le mode normal de vibration antisymétrique ν_3 . Une variation importante de densité électronique au niveau de la liaison $C_{Ar}-S$ sous l'influence de l'effet polaire marqué d'un substituant peut entraîner une perturbation sur ν_1SO_2 et réciproquement. Un phénomène analogue beaucoup plus faible peut être attendu pour ν_3SO_2 .

Dans le cas d'un substituant fortement attracteur tel que NO_2^- ou CN^- l'indice de liaison $C_{Ar}-S$ décroît fortement, celui des liaisons S-O croît, la résultante des influences réciproques substituant-vibration pourrait expliquer une valeur ν_1 trop faible.

Une interprétation semblable a été proposée pour les dérivés nitrés aromatiques présentant la même anomalie, mais encore beaucoup plus clairement caractérisée (88), ce qui apparaît normal puisque dans la vibration $\nu_{sym}^{NO_2}$ le déplacement de l'atome d'azote se situe suivant l'axe de la liaison C-N



Pour le cas particulier des bis (phénylsulfonyl) méthanes la bande de vibration ν_1 est systématiquement dédoublée, c'est un autre phénomène que nous allons étudier.

2° - Rôle de la substitution sur le carbone méthanique :

Pour le groupement SO_2 on peut prévoir des effets de masse ou de couplage dus au reste de la molécule peu importants étant donnée la grande différence de poids atomique entre S et O. La position des fréquences ν_1 et ν_3 dépend donc essentiellement de la nature des radicaux X et Y dans XSO_2Y . Chaque déplacement de ν_1 est accompagné d'un déplacement proportionnel de ν_3 le sens de variation est celui du caractère électronégatif de X et Y. Une première vérification de cette hypothèse a été apportée par BELLAMY et

IAMS (89), elle a été confirmée dans d'autres travaux (75) (90) (91).

Entre les trois séries de sulfones étudiées, seul le caractère tronégatif du carbone méthanique croît dans le sens monosulfones - tri-

ones pour le chromophore $X-C_6H_4-SO_2-C =$

ui doit avoir pour conséquence une augmentation parallèle des fréquences
t ν_3 . La vérification de cette hypothèse peut être apportée en réunissant
un même graphique $\nu_1 = f(\nu_3)$ toutes les valeurs mentionnées dans les
eaux II-14 à II-16. C'est l'objet du graphique II-17.

oit sur celui-ci que le déplacement général des deux bandes n'a pas lieu
ant le même coefficient d'une série à l'autre. C'est à notre connaissance
des premiers exemples caractérisé où la variation $\nu_1 SO_2 = f(\nu_3 SO_2)$
et pas représentée par une fonction sensiblement linéaire.

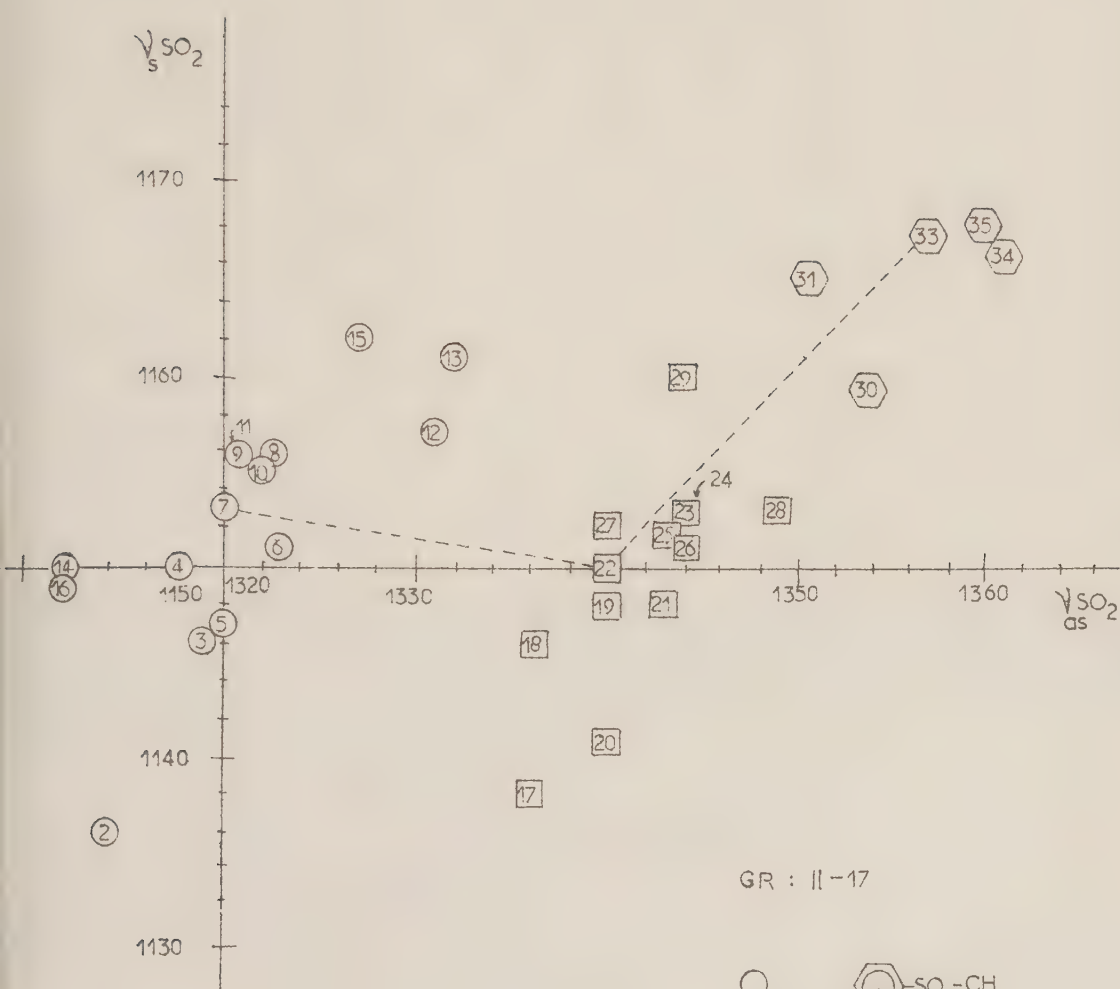
osition de ν_3 se déplace normalement dans le sens croissant de l'électro-
tivité sur l'atome de carbone central mais celle de ν_1 se situe à une
quence minimum pour les bis (phénylsulfonyl) méthanes. Cette anomalie
espond au *dédoublé*ment systématique de la bande de vibration symétrique
ervée pour cette série de sulfones. Rappelons que nous avons pris arbi-
irement pour valeur de ν_1 dans ce cas le maximum d'absorption le plus
ense, si nous adoptons comme position de la bande le centre du doublet
ttement dissymétrique) l'anomalie tend à être moins prononcée, mais ne
parait pas totalement.

Ce dédoublement constitue un phénomène intéressant, un premier essai
xplication est tenté dans la suite de cette étude.

- ETUDE DU DEDOUBLEMENT DE ν_1 POUR LES BIS (PHENYLSULFONYL) METHANES

- Nature du doublet

Nous avons mesuré les caractéristiques de celui-ci, elles sont
umées dans le tableau II-18. L'écart entre les positions des deux maximums
compris entre 11 et 22 cm^{-1} et le rapport des hauteurs de la bande la
s intense à la moins intense se situe dans l'intervalle 1,4 - 2,0. Une
statation s'impose : il ne semble pas possible de déceler un sens de
iation défini pour ces valeurs.



GR : II-17

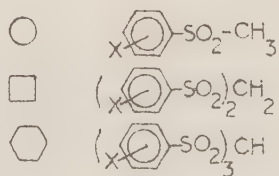


TABLEAU II-18

Substituant	$\Delta\nu_{1\text{cm}^{-1}}$	Rapport $\frac{h\nu_1}{\text{des hauteurs } h\nu_1}$
(3,4-3',4') (OCH ₃) ₂	22	1,8
4,4' - OCH ₃	11	1,4
4,4' - CH ₃	15	1,8
3,3' - CH ₃	20	2,0
H	16	1,7
4,4' - Cl	13	1,9
3,3' - Cl	16	1,8
4,4' - Br	16	1,9
3,3' - Br	16	1,5
2,2' - Br	16	1,4

Des phénomènes semblables ont fait l'objet de nombreuses études pour les bandes C = O des dérivés carbonylés (86 b) ; les causes de dédoublement proposées varient suivant les cas :

- liaison hydrogène
- isomérie de rotation ou de conformation
- couplage vibrationnel
- résonance de FERMI
- ou effets intermoléculaires.

BROWN (88) a observé pour les composés gem-dinitrés un phénomène de dédoublement sur la bande de vibration symétrique de -NO₂ , mais on ne trouve pas d'exemple étudié dans ce domaine pour les sulfones, seule la présence de sous-bandes est indiquée (92) pour la bande de vibration antisymétrique ν_3 , celle-ci est d'ailleurs beaucoup plus large que ν_1 dans les monosulfones, comme nous le montrerons par la suite.

Influence de la concentration :

Nous avons effectué des mesures dans le chloroforme en utilisant des concentrations différentes entre M/10 et M/300 : les positions notées pour le doublet restent constantes et le rapport des hauteurs $\frac{v_1}{v'_1}$ subit des variations très faibles qui ne vont pas systématiquement dans le sens de dilution. Cette remarque permet d'éliminer avec une relative certitude le doublement créé par des effets d'associations intermoléculaires ou de son hydrogène (difficilement possibles pour ces molécules).

Influence de la température :

La solution chloroformique du composé non substitué 22 a été refroidie jusqu'à -40°C : le doublet n'est pas modifié par rapport au spectre pris dans des conditions normales ($\sim +30^{\circ} \text{C}$)*. La même remarque s'applique pour des températures allant de $+30^{\circ} \text{C}$ à $+65^{\circ} \text{C}$. Ce facteur ne semble pas influencer sur le dédoublement de la bande, il convient cependant de réserver une certaine prudence eu égard aux conditions expérimentales. Rappelons qu'une telle étude pour être précise se fait normalement en film liquide refroidi, ce qui n'est pas réalisable dans notre cas.

L'étude des moments dipolaires des composés nous avait permis de proposer trois conformations préférentielles $a' \beta'$, $b'\alpha$, $b'\beta$ qui ne sont pas équivalentes du point de vue des effets de champ dipolaires créés par les liaisons S - O. Cette expérience tend à écarter l'hypothèse d'un dédoublement attribuable à ces isomères de rotation, un certain doute subsiste qui pourra être dissipé par la suite.

Influence du solvant :

La faible solubilité des composés ne permet pas une étude systématique du dédoublement dans de nombreux solvants. Les quelques cas étudiés (composés 22 à 25) démontrent cependant l'influence particulière de ce fac-

pouvons faire les remarques suivantes :

cette expérience a été réalisée au laboratoire de Monsieur le professeur REYMANN que nous remercions vivement ainsi que Madame A. MARCOU

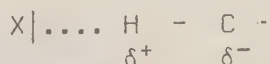
Entre le chloroforme pur et contenant 10 % de méthanol, le doublet peu modifié, la solvation du groupement $> SO_2$ par les liaisons hydro- caractérisée dans un certain nombre de travaux (74) (93) ne joue pas un rôle important sur le doublet.

Au contraire pour chacun des trois solvants basiques étudiés, si la position des deux maximums du doublet varie peu le rapport des hauteurs des bandes $\frac{\nu_1}{\nu'_1}$ est sensiblement modifié. Pour l'exemple du bis (phénylsulfonyl) méthane 22 les rapports mesurés sont les suivants :

- Acétone ($\epsilon = 20,7$) - 1,26 - ($\Delta\nu = 15 \text{ cm}^{-1}$)
- acétonitrile ($\epsilon = 36,8$) - 0,97 - ($\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$)
- Diméthylsulfoxyde ($\epsilon = 48,9$) - 1,11 - ($\Delta\nu = 13 \text{ cm}^{-1}$)

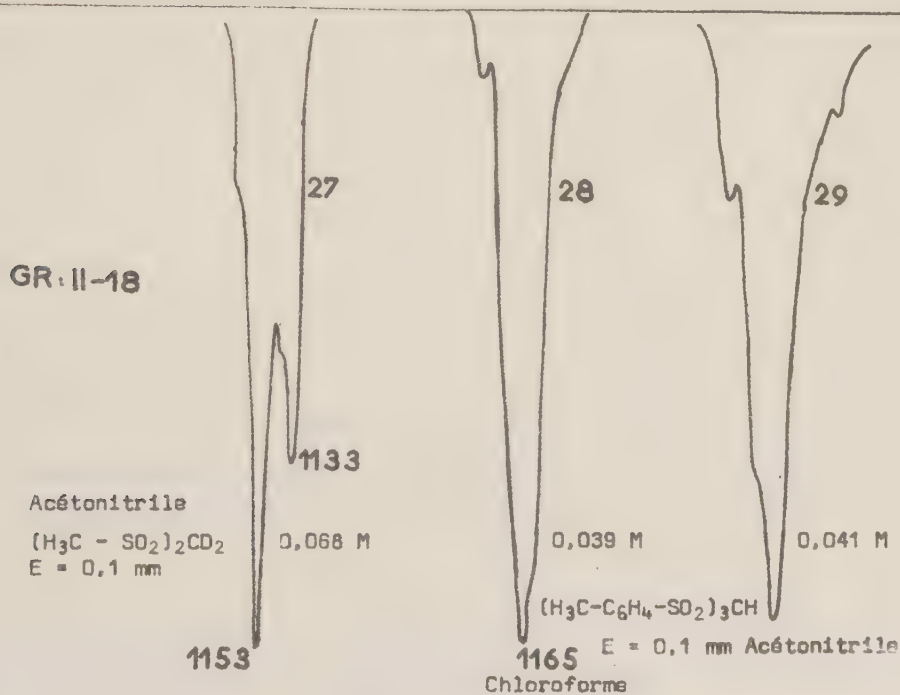
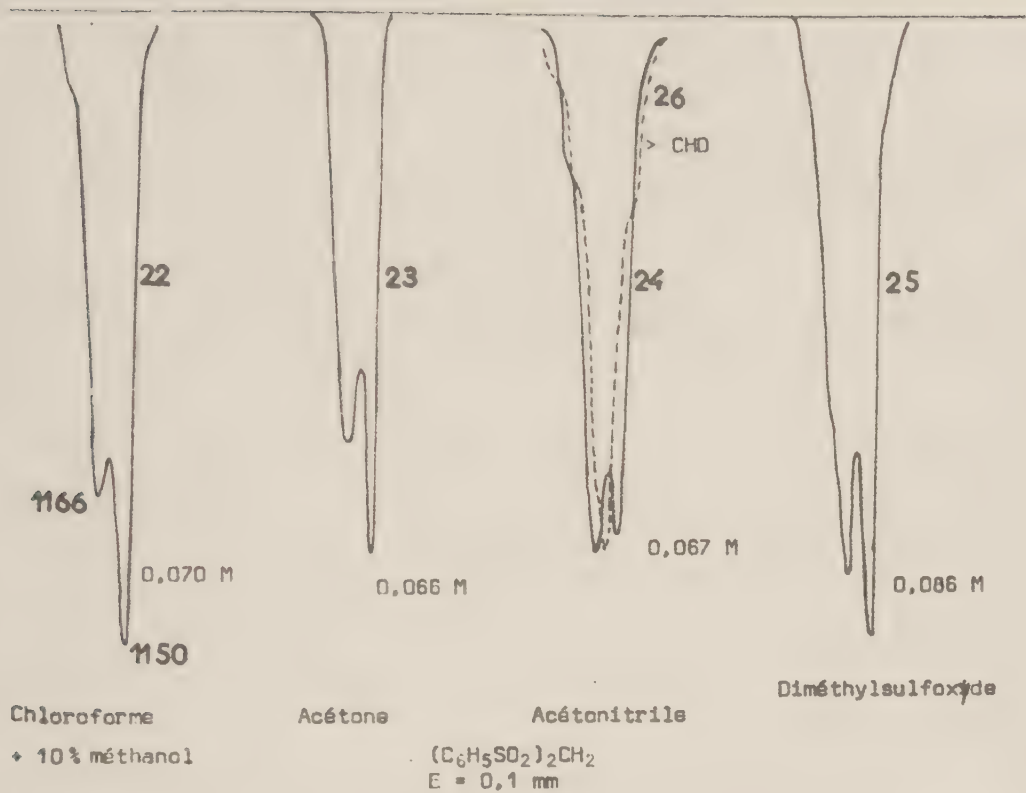
Il est bien connu que l'influence du solvant sur l'intensité d'une bande d'absorption constitue un phénomène complexe, on peut simplement constater ici que la modification n'est pas directement liée à la constante diélectrique ϵ du solvant.

L'association solvant-corps dissous est sans doute en partie responsable du changement observé. Dans la nomenclature admise actuellement des électrophiles et nucléophiles durs et mous (94) le groupement $> CH_2$ dont son atome d'hydrogène acide est un site électrophile dur peu polarisable et la solvation est possible par les atomes $\bar{O}$ - ou $\bar{N} \equiv$ eux-mêmes constituant des sites nucléophiles durs. La conséquence de ce phénomène est une polarisation de la liaison $C - H$ de la forme suivante :



Cette observation est en accord avec l'interprétation donnée pour la diminution du moment dipolaire (0,27 D) mesurée dans le cas du composé substitué lors du changement de solvant benzène-dioxanne.

En conclusion, la perturbation introduite par une solvation différente sur le groupement $> CH_2$ semble exercer une influence décelable au sein du doublet correspondant à la vibration $\nu_1 SO_2$.



5°- Influence de la deutération

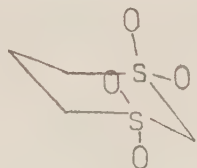
La formation du composé $(C_6H_5SO_2)_2CHD$ est relativement aisée au sein de D_2O , la vitesse d'échange pour le second hydrogène est plus lente. *L'effet de masse impliqué par la monodeutération suffit cependant pour entraîner la disparition du phénomène de dédoublement pour ν_1 (courbe 26)*

6° - Cas de quelques gem-disulfones aliphatiques :

Dans un but comparatif nous avons préparé et étudié deux gem-disulfones aliphatiques, l'une en chaîne ouverte, l'autre cyclique.

Pour le bis (méthylsulfonyl) méthane la position des bandes ν_1 et ν_3 se situe respectivement à 1137 et 1317 cm^{-1} ($CHCl_3$). Aucun effet de dédoublement important n'est observé. La bideutération relativement facile pour cette molécule soluble dans D_2O à chaud donne le composé $(CH_3SO_2)_2CD_2$ dont le spectre révèle d'une manière surprenante une bande ν_1 très nettement dédoublée (courbe 27), les deux maximums du doublet sont à 1132 et 1153 cm^{-1} (CH_3CN)

Pour le composé cyclique dithiane-1,3 dioxyde 1,1-3,3



On peut aussi déceler un dédoublement de la bande de vibration symétrique à 1160 et 1149 cm^{-1} (CH_3CN) .

L'hypothèse d'une interconversion de cycle chaise-bateau ne doit pas être écartée pour cette molécule, mais la réalisation d'un tel équilibre conformationnel semble peu vraisemblable étant données les répulsions dipolaires présentes.

Les deux expériences réalisées en série aliphatique tendent à montrer que le phénomène mis en évidence pour les bis (phénylsulfonyl) méthanes n'est pas spécifique à cette série de composés.

7° - Cas des tris (phénylsulfonyl) méthanes

Au cours de la discussion se rapportant au graphique II-17, nous avons admis implicitement que la position mesurée pour ν_1 dans les gem-trisulfones se déplaçait normalement dans le sens croissant de l'électronégativité sur l'atome de carbone méthanique. Cependant, la bande de vibration symétrique pour ces composés est très élargie (courbe 28) ; ce qui apparaît nettement dans la comparaison des largeurs de bande à la demi-intensité pour ν_1 et ν_3 . Celles ci sont obtenues par la formule suivante :

$$T_{1/2} = \sqrt{T_{100} \times T_{\max}}$$

$T_{1/2}$ transmission à la demi-intensité

T_{100} transmission mesurée à partir du zéro jusqu'à l'origine de la bande

$T_{\max}$ transmission mesurée au maximum de la bande.

La justification de cette formule est donnée en partie expérimentale.

Les composés non substitués 7, 22, 33 donnent les résultats suivants :

	$\Delta\nu_3(1/2)$	$\Delta\nu_1(1/2)$	
$C_6H_5 SO_2 CH_3$ (<u>7</u>)	16 cm^{-1}	8 cm^{-1}	(CH_3CN)
$(C_6H_5 SO_2)_2CH_2$ (<u>22</u>)	19	26	
$(C_6H_5 SO_2)_3CH$ (<u>33</u>)	23	22	

Les valeurs mesurées de cette façon sont indépendantes de la concentration.

Ainsi le phénomène d'élargissement observé est continu et particulièrement marqué pour $\Delta\nu_1(1/2)$. Le dédoublement noté pour les disulfones peut être alors interprété comme un état de résonance particulier, propre à deux niveaux d'énergie voisins ; pour les trisulfones il n'a pas lieu parce que l'ensemble des trois vibreurs SO_2 forme un système plus complexe, on obtient seulement une bande dissymétrique très élargie avec des inflexions

dont la principale est notée dans le tableau II-16. Le passage du chloro-
forme à l'acétonitrile comme solvant accentue la dissymétrie de la bande et
de nombreux épaulements apparaissent (courbe 29).

3°- Synthèse de différents résultats

Cette étude nous a permis de mettre en évidence un phénomène par-
ticulier pour la vibration symétrique ν_1 SO₂ dans les sulfones géminés. Elle
n'est pas exhaustive. De nombreuses expériences seront nécessaires pour abou-
tir à une explication claire de l'effet observé. Le champ des hypothèses
possibles quant à l'origine de celui-ci se trouve cependant restreint.

Ainsi la possibilité d'une isomérisation de rotation décelable en infra-
rouge semble devoir être écartée pour plusieurs raisons :

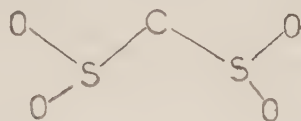
- l'influence négative de la température avec les réserves émises.
- l'effet marqué de la deutération sur le carbone central qui
serait vraisemblablement beaucoup moins sensible dans l'éventualité de rota-
tions.
- l'observation d'un dédoublement de ν_1 pour le spectre du dithiane-
1,3 dioxyde 1,1 - 3,3

De la même façon l'éventualité d'un couplage vibrationnel ou d'une
résonance de FERMI faisant intervenir les groupements $> \text{CH}_2$ peut être éli-
minée. Cette hypothèse apparaît vraisemblable si on tient compte des modi-
fications spectrales apportées par la solvatation ou la deutération sur ce
groupement * mais elle ne rend pas compte du phénomène d'élargissement noté
pour la vibration symétrique dans les gem-trisulfones.

Incidentement cette étude nous a permis d'attribuer au groupement
méthylénique les valeurs suivantes, à l'état solide :

	ν_{as} 2981 cm ⁻¹		ν_{as} : 2980 cm ⁻¹
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	ν_s 2929 cm ⁻¹	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	ν_s : 2917 cm ⁻¹
	δ_s 1227 cm ⁻¹		δ_s : 1227 cm ⁻¹

En définitive, il semble possible de limiter le problème à l'ensemble :



Pour expliquer l'effet anormalement faible des substituants fortement attracteurs d'électrons, nous avons admis que la liaison $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{S}$ pouvait intervenir comme perturbateur dans le mouvement symétrique de SO_2 . Vous sommes en présence d'une autre anomalie sur la même vibration, on ne peut donc pas écarter l'influence possible de l'ensemble S-C-S, mais sous une forme théorique qui sera à préciser.

RAO et ses collaborateurs (95) situent les vibrations de cet ensemble dans les thioacétals vers $745 - 650 \text{ cm}^{-1}$, pour les phénylsulfonylméthanés KRESZE (78) observent les vibrations de la liaison $\text{S} - \text{CH}_3$ dans le domaine $786 - 780 \text{ cm}^{-1}$ suivant les substituants. Les quelques spectres que nous avons effectués entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'état solide permettent de situer par comparaison les vibrations symétriques et antisymétriques de l'ensemble S-C-S dans la région $790 - 720 \text{ cm}^{-1}$ (bandes moyennement intenses). L'hypothèse d'une résonance de FERMI entre une harmonique 2ν de cette région et la vibration $\nu_1 \text{SO}_2$ semble difficile à retenir.

Il reste différentes possibilités notamment l'éventualité d'un couplage vibrationnel entre les vibrations symétriques $\nu_1 \text{SO}_2$ n'est pas à écarter, mais une résonance de FERMI avec une bande de combinaison est aussi possible. A ce stade l'attribution d'une origine à toutes les bandes de chaque spectre devient nécessaire. L'explication théorique du phénomène justifie à notre sens un tel travail futur car il deviendra alors possible d'examiner avec plus de précision le mécanisme de la solvatation ou d'échange protonique sur le groupement méthylénique, une étude sur ce sujet a déjà été effectuée en résonance magnétique nucléaire, KINASTOWSKI (96) a en effet montré que l'échange d'ion dans le bis (méthylsulfonyl) méthane peut se produire en envisageant un mécanisme du type "inversion de WALDEN".

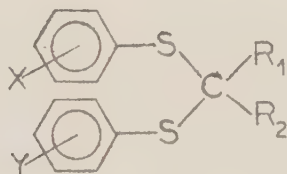
La connaissance des conformations préférentielles constitue dans ce domaine un supplément d'information intéressant, nous en avons donné un exemple au cours de l'étude des moments dipolaires.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre étude avait pour but d'examiner les propriétés physicochimiques des molécules formées à partir de plusieurs radicaux phénylthio- ou phénylsulfonyl- liés à un même atome de carbone, en utilisant les séries monofonctionnelles comme éléments de comparaison.

Pour la première famille de ces composés, nous nous sommes attaché à montrer que les interactions non liantes entre les atomes de soufre bivalents pouvaient expliquer la présence d'une transition spécifique entre 225 et 350 nm dans les spectres ultraviolets. L'importance de cette transition est liée à la présence d'un substituant donneur d'électrons en position -4 par rapport à l'atome de soufre qui devient alors un accepteur d'électrons. Cette conjugaison implique une participation des orbitales 3d appartenant aux atomes de soufre.

Dans une étude ultérieure sur ce phénomène, fondée sur l'utilisation d'autres techniques ou la préparation de molécules nouvelles : le modèle simple construit sur deux atomes de soufre apparaît suffisant :



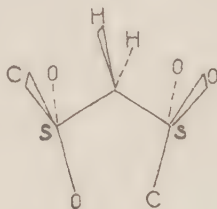
Dans la seconde partie de notre travail nous avons développé l'étude des gem-disulfones et gem-trisulfones.

En milieu neutre (dioxanne) les caractéristiques spectrales dans l'ultraviolet sont sensiblement peu modifiées d'une série à l'autre, ce résultat indique une conjugaison de même importance dans les deux cas et

comparable aux monosulfones.

La détermination des spectres en milieu basique (alcool + éthylate de soude), pour les substituants les plus intéressants nous a permis d'observer que la stabilisation par résonance du carbanion bis (phénylsulfonyl) méthanique à l'état photoexcité est supérieure à celle du carbanion tris (phénylsulfonyl) méthanique, ce qui pourrait être dû à une structure différente de l'ion, la charge négative occupant une orbitale hybride sp^3 dans le premier cas et sp^2 dans le second cas.

L'étude des moments dipolaires de ces composés a permis de proposer pour les gem-disulfones trois conformations préférentielles dont la plus abondante serait $\alpha' \beta'$



Une étude radiocristallographique est en cours pour vérifier cette hypothèse. Dans les gem-trisulfones un conformère prédominant de symétrie C_3 où chaque plan $C_{Ar}S C_H$ fait un angle d'environ 100° avec chaque plan HCS a été proposé, il convient cependant de rester prudent dans ce domaine tant donnée la complexité du problème.

Pour le groupement $> SO_2$ nous avons pu montrer que la densité électronique au niveau des liaisons $S-O$ était directement influencée par les substituants sur le noyau benzénique. Le déplacement pour la bande de vibration antisymétrique $\nu_3 SO_2$ peut être relié linéairement aux coefficients ρ définis pour ces substituants. La bande de vibration symétrique $\nu_1 SO_2$ présente un certain nombre d'anomalies dont la plus importante est sans aucun doute l'effet de dédoublement ou d'élargissement observé sur celle-ci. L'origine théorique exacte de ce phénomène n'a pas pu être déterminée. Les effets de masse et de solvants notés ont cependant permis de restreindre le champ des explications possibles. Une étude spectrale approfondie sera

nécessaire pour donner une signification à ce phénomène très intéressant qui pourrait être une source d'informations sur les associations intermoléculaires au niveau du groupement méthylénique.

Enfin, notre contribution a porté aussi sur la préparation de ces composés dont un certain nombre sont décrits pour la première fois. Le schéma de synthèse des quelques gem-disulfures et gem-disulfones paracyclophaniques étudiés pourra donner lieu à des développements plus importants dans ce domaine nouveau à notre connaissance.

BIBLIOGRAPHIE

- E.A. FEHNEL et M. CARMACK, J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 84
- H.H. JAFFE et M. ORCHIN - Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy.
JOHN WILEY and Sons, New-York, 1962 a) chap. 17
 b) chap. 12
- H.J. BACKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1949, 68, 844
- A. MANGINI, J. Chim. phys., 1959, 240
- J. DEGANI, A. MANGINI, A. TROMBETTI et C. ZAULI, Spectrochim. Acta, 1967
23 A, 1351
- J. BARRETT et M.J. HITCH, Spectrochim. Acta, 1968, 24 A, 265
- C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF et A.I. VOGEL, J. chem. Soc. (A), 1966, 242
- J.F. ARENS, M. FROLING et A. FROLING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1959,
78, 663
- E.J. COREY et D. CROUSE, J. org. Chem. 1968, 33, 298 et 300
- E. ROSTHEIN, D.J. STANBANK et R. WHITELEY, J. chem. Soc. (c) 1968, 746 et
753
- S. OAE, W. TAGAKI, et A. OHNO, Tetrahedron, 1964, 20, 417, 427, 437
- S. OAE, W. TAGAKI, K. UNEYAMA et I. MINAMIDA, Tetrahedron, 1968, 24, 5283
- D. CAGNIANT et P. CAGNIANT, Bull. Soc. chim. 1966, 228
- J. PETRUSKA, J. chem. Phys, 1961, 34, 1111
- J.N. MURRELL, Theory of the Electronic Spectra - Methuen, Londres, 1963
chap. 10
- L. DOUB et J.M. VAN DEN BELT, J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 2714 et
1949, 71, 2414

- 7 - A. MANGINI, A. TROMBETTI et C. ZAULI, J. chem. Soc. (B) 1967, 153
- 8 - E.A. FEHNEL et M. CARMACK, J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 2889
- 9 - L. RUZZIER et A. TRUNDO, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna, 1956, 14, 6
- 0 - C.C. PRICE et S. OAE, Sulfur Bonding, the Ronald Press, New-York, 1962,
a) p. 180 b) p. 5 c) chap. 3
- 1 - G. JEMINET et A. KERGOMARD, Bull. Soc. chim., 1967, 3233
- 2 - H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. chim, 1957, 311
- 3 - H. LUMBROSO, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna, 1961, 19, 1
- 4 - V.M. KUBO, Sci. Papers. Inst. Phys. chem. Res. Tokyo, 1936, 29, 179
- Dans : Tables of interatomic distances and configuration in
 molécules and ions, L.E. SUTTON, Spec. Publ. chem. Soc.
 London, 1958, M. 154
- 5 - C.W.N. CUMPER, J.F. READ et A.I. VOGEL, J. chem. Soc. (A), 1966, 323
- 6 - L. PAULING - La nature de la liaison chimique et la structure des molé-
 cules et des cristaux. - P.U.F., Paris, 1949, p. 59
- 7 - E.S. GOULD - Mechanism and Structure in organic chemistry, HOLT, RINHEART
 and WINSTON 1959 p. 207
- 8 - G. MANGINI, F. TADDEI et C. ZAULI, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna
 1963, 21, 131
- 9 - D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG, J. amer. chem. Soc. 1954, 76
 6132
- 0 - G.L. BENDAZOLLI et C. ZAULI, J. chem. Soc. 1965, 6827
- 1 - G. CILENTO, Chem. Rev. 1960, 60, 147
- 2 - J. STRATING dans Organic Sulfur Compounds, N. KHARASCH, vol. 1, chap. 15,
 Pergamon Press, New-York, 1961
- 3 - H.P. KOCH et W. MOFFITT, Trans. Faraday, Soc. 1951, 47, 7
- 4 - W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc. A, 1950, 200, 409

- 35 - H.H. JAFFE, J. phys. Chem. 1954, 58, 185
- 36 - D.P. CRAIG et E.A. MAGNUSSON, J. chem. Soc. 1956, 4895
- 37 - C.A. COULSON et F. GIANTURCO, J. chem. Soc. (A), 1968, 1618
- 38 - C. RERAT et G. TSOUCARIS, Bull. Soc. franç. Minéralogie, 1964, 87, 100
- 39 - H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. soc. chim. 1955, 1179
H. LUMBROSO et G. MONTAUDO, ibid. 1964, 2119
- 40 - E.A. FEHNEL et M. CARMACK, J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 1296
- 41 - A. KLOOSTERZIEL et H.J. BACKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1953, 72, 185
- 42 - G. DAUPHIN, A. KERGOMARD, et H. VESCHAMBRE, Bull. Soc. chim. 1967, 3395
- 43 - H. SUZUKI, Electronic Absorption spectra and Geometry of organic molécules, Academic Press, New-Yok, 1967, p. 259
- 44 - H. LUMBROSO, Bull. Soc. chim. 1955, 643
- 45 - V. BALIAH et T. RANGARAJAN, J. indian chem. Soc. 1961, 38, 33
- 46 - G. LEANDRI, A. MANGINI et R. PASSERINI, Gazz. chim. ital. 1954, 84, 73
- 47 - E.A. FEHNEL et M. CARMACK, J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 231
- 48 - F. KLAGES et K. BOTT, Chem. Ber. 1964, 97, 735
- 49 - R.G. DUBENKO, V.M. NEPLYUEV et P.S. PEL'KIS, Zh. Org. Kh. 1968, 4, 324
et références citées.
- 50 - E.J. COREY, H. KONIG et T. LOWRY, Tetrahedron Letters, 1962, 12, 515
- 51 - W. WALTER et H. WEIDMANN, Ann. chem. 1965, 685, 29
- 52 - E.H. HOLST et W.C. FERNELIUS, J. Org. Chem. 1958, 1881
- 53 - A.E. LUTSKII, L.M. YAGUPAL'SKII et S.A. VOLCHENOK, Z. Obshch. Khim. 1964, 34, 2726
- 54 - E. LAVES, Chem. Ber. 1892, 25, 348
- 55 - D.T. GIBSON, J. chem. Soc. 1931, 2637
- 56 - F.B. KIPPING, J. chem. Soc. 1935, 18
- 57 - H. BOHME et R. MARX, Chem. Ber. 1941, 74, 1667

- 58 - J.V. SILVERTON, D.T. GIBSON et S.C. ABRAHAMS, Acta crystallogr. 1965
19, 651
- 59 - E. SAMEN, Arkiv. Kemi, Mineral. Géol. 24 B, 1947, n° 6
- 60 - H.J. BACKER, Bull. Soc. chim. 1950, 729
- 61 - W.V.E. DOERING et L.K. LEVY, J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 509
- 62 - H.J. BACKER, Bull. Soc. chim. 1958, 67
- 63 - D.J. CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New-York,
1965, p. 71
- 64 - G. JEMINET, Thèse docteur-ingénieur, D.I. 32, 1965, Clermont-Ferrand
- 65 - F. AUFAUVRE, Travaux non publiés.
- 66 - G. CHARLOT et B. TREMILLION, Les réactions dans les solvants et les sels
fondus - Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 386
- 67 - E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER, J. chem. Soc. 1955, 3754
- 68 - R.J. ABRAHAM et J.A. POPLÉ, Mol. Phys. 1960, 3, 609
- 69 - G. JEMINET, C. PIGENET et H. LUMBROSO, Bull. Soc. chim, 1966, 3631
- 70 - Z. KOSTURKIEWICZ et Y.T. STRUCHKOV, Bull. Acad. Polonaise Sci. (Sci. Chim.)
1967, 15, 573
- 71 - R.G. TREUTING et S.C. ABRAHAMS, Acta crystallogr. 1961, 14, 190
- 72 - D.R. LIDE Jr. J. chem. Phys. 1960, 32, 1514
- 73 - R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON, J. chem. Phys. 1957, 26, 1695
- 74 - D. BARNARD, J.M. FABIAN et H.P. KOCH, J. chem. Soc. 1949, 2442
- 75 - E.A. ROBINSON, Canad. J. Chem. 1960, 39, 247
- 76 - R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON, *ibid*, 1963, 41, 2074
- 77 - W. OTTING et M. NEUGEBAUER, Chem. Ber. 1962, 95, 540
- 78 - G. KRESZE, E. ROPTE et SCHRODER, Spectrochim. Acta., 1965, 21, 1633
- 79 - M. SPOLITI, S.M. CHACKALACKAL et F.E. STAFFORD, J. amer. chem. Soc. 1967
89, 1092

- J.M. CARTER, J.M. FREEMAN et T. HENSHALL, J. Mol. Spectr. 1967, 22, 18
- G. DAUPHIN, Thèse docteur-ès-Sciences, série E, n° d'ordre 66, Clermont-Fd
- H.C. BROWN et Y. OKAMOTO, J. amer. chem. Soc. 1958, 80, 4979
- S. GHERSETTI, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna, 1963, 21, 228
- T. MOMOSE, Y. UEDA et T. SHOJI, chem. Pharm. Bull. Japan, 1958, 6, 415
- N. MARZIANO, G. MONTAUDO et R.C. PASSERINI, Ann. chim. (Rome) 1962, 52, 121
- L.J. BELLAMY, Advances in infrared group frequencies - Methuen, Londres, 1968 - a) p. 220 b) chap. 5
- N. SHINRIKI et T. NAMBARA, chem. Pharm. Bull. Japan, 1963, 11, 178
- J.F. BROWN Jr., J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 6341
- L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1957, 863
- S. GHERSETTI, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna, 1963, 21, 237
- S. GHERSETTI et C. ZAULI, Ann. chim. (Rome) 1963, 53, 710
- P.M.G. BAVIN, G.W. GRAY et A. STEPHENSON, Spectrochim. Acta 1960, 16, 1312
- E.D. AMSTUTZ, I.M. HUNSBERGER et J.J. CHESSICK, J. amer. Chem. Soc. 1951 73, 1220
- J. SEYDEN PENNE, Bull. Soc. chim. 1968, 3871
- C.N.R. RAO, R. VANKATARAGHAVAN et T.R. KASHURI, Canad. J. chem. 1964, 42, 36
- S. KINASTOWSKI, C.R. Acad. Sci. Paris, 1965, 261, 961
- H.J. BACKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1949, 68, 827
- D.R. WILLIAMS, D.L. COFFEN, P.E. GARRETT et R.N. SCHWARTZ, J. chem. Soc. (B) 1968, 1132

TROISIEME PARTIE

=====

METHODES DE MESURES

ET

PREPARATIONS

PREMIER CHAPITRE

M E T H O D E S D E M E S U R E S

I - Mesures dans l'ultraviolet :

1° - Spectres en solution

Les spectres d'absorption ont été déterminés sur un spectrophotomètre Optica du type CF₄ manuel. Ils ont été vérifiés, pour un certain nombre sur un appareil Cary 15 avec enregistreur dont nous avons pu disposer à la fin de notre travail. Les solvants utilisés : cyclohexane, dioxanne, éthanol à 96 volumes avaient la pureté commerciale requise pour la spectroscopie ultraviolette. Nous avons opéré avec des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

La reproductibilité des résultats en longueur d'onde est bonne, la précision est de l'ordre du nm. Les valeurs données pour les coefficients d'extinction molaire ϵ au maximum des bandes sont des valeurs moyennes sur trois ou quatre déterminations ; la précision est voisine de 0,02 unité $\log \epsilon$.

2° - Spectres en phase vapeur :

Nous avons réalisé une partie de ce travail sur un appareil Beckmann DK-U avec enregistreur (au laboratoire de Monsieur le Professeur P. Arnaud, que nous remercions), en adoptant les conditions expérimentales suivantes :

thioanisole : GR : I-1, courbe 1, cellule 0,5 cm (p.atm.)
 id , courbe 2, cellule 10 cm (p.atm.)
 thiophénol : GR : I-1, courbe 3, cellule 0,5 cm (p.atm.)
 méthyl-4 thioanisole : cellule 5 cm (0,3 mm vide)
 fluoro-4 thioanisole : cellule 5 cm (11 mm vide)

II - Mesures des moments dipolaires : *

Les déterminations des moments dipolaires ont été effectuées à 25,0° en solution dans le benzène ou dans le dioxanne, quand les produits

* effectuées par C. PIGENET et H. LUMBROSO

n'étaient pas suffisamment solubles dans le premier de ces solvants. La polarisation totale, $P_2 \infty$, extrapolée pour la dilution infinie a été calculée par la méthode de HALVERSTADT et KUMLER (1) à partir des valeurs des rapports.

$$\alpha_0 = \lim_{(w=0)} \frac{\epsilon - \epsilon_1}{w} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\sum (v \cdot v_1)}{\sum w}$$

w désignant la concentration massique des solutions (déterminée avec 5 décimales exactes)

ϵ et v la constante diélectrique et le volume spécifique des solutions

ϵ_1 la constante diélectrique du solvant ayant effectivement servi à faire

les solutions (mesurée sur un échantillon témoin, et référée à un benzène étalon de pouvoir inducteur spécifique supposé égal à 2,272 7 à 25,00°)

v_1 son volume spécifique

v (benzène) = 1,1445

v (dioxanne) = 0,9725

Les constantes diélectriques des solutions et des solvants ont été déterminées avec une précision de 0,0001 avec un dipolmètre W.T.W. modifié de façon adéquate, selon des indications données (2).

La polarisation de distorsion optique des solutés a été prise égale à leur réfraction calculée par additivité à partir de la réfraction (39,8 cm³) du phénylsulfonylméthane (déduite de la réfraction mesurée sur le liquide pur de la s-butyl-phényl-sulfone (3) et des réfractions expérimentales de PhF, PhCl et PhNO₂ (4).

Les résultats expérimentaux ont été groupés dans le tableau III-1.

III - Mesures dans l'infrarouge moyen

Pour les mesures mentionnées dans les tableaux II-14 à II-16 et II-18 nous avons utilisé un spectrophotomètre IR Leitz à réseaux.

.. Le pouvoir de résolution de cet appareil dans la zone 1160 - 1400 cm⁻¹ est voisin du cm⁻¹ en nombre d'ondes. Les conditions d'enregistrement des spectres ont été précisées dans la partie théorique sauf la vitesse de déroulement fixée à 4,5 mn/ μ .

La position exacte des maximums d'absorption pour chaque bande a été obtenue en superposant sur chaque spectre le spectre fin de la vapeur d'eau (bande à 7,460 μ mesurable avec précision dans la région de v_3 ,

et le spectre fin de NH_3 (bandes à 8,623 ; 8,762 ; 8,905 ; 9,057 μ) dans la région de ν_1 . La précision des mesures ainsi effectuées est de l'ordre du cm^{-1} et la reproductibilité très bonne.

Les études spectrales à différentes températures ont été faites à l'aide d'une cellule spéciale R.I.I.C.

- entre + 30° C et - 40° C sur un appareil Perkin-Elmer 225 (laboratoire de Monsieur le Professeur R. FREYMANN).

- entre + 30° C et + 65° C sur un appareil Perkin-Elmer 337 dans notre laboratoire. Celui-ci a aussi été utilisé pour les études de concentrations et des produits deutériés conjointement avec l'appareil Leitz.

Enfin, les spectres réalisés entre 400 et 4 000 cm^{-1} à l'état solide (pastilles de KBr) ont été enregistrés sur l'appareil Perkin-Elmer 225 déjà mentionné.

Transmission à la demi-intensité :

Les spectres sont généralement donnés en transmission ; la valeur $T_{1/2}$ correspondant à $\frac{\epsilon}{2}$ peut être obtenue directement de la façon suivante :
au maximum d'une bande on peut écrire

$$T_{\max} = T_{100} e^{-k(\nu)cl}$$

$k(\nu)$ est un coefficient caractéristique du milieu

c concentration

l longueur de cellule

ce qui s'écrit aussi :

$$\ln \frac{T_{100}}{T_{\max}} = k(\nu) c l$$

à la demi-intensité on a $k_{1/2} = 1/2 k(\nu)$

soit

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_{100}}{T_{1/2}} &= \frac{1}{2} k_{1/2} c l \\ &= \frac{1}{2} \ln \frac{T_{100}}{T_{\max}} \end{aligned}$$

$$\ln \frac{T_{100}}{T_{1/2}} = \ln \sqrt{\frac{T_{100}}{T_{\max}}}$$

$$T_{1/2} = \sqrt{T_{\max} \times T_{100}}$$

TABLEAU : III-1

Sulfonates	ϵ_1 (a)	$W_{\max}$ (b)	α_0	β	$P_2 \infty$	R_D	$\mu(D)$	litt.
$C_6H_5SO_2CH_3$	$\epsilon(b) = 2,274$	1	0,027	15,38	0,366	487,8	39,8	4,68 (5)
id	$\epsilon(d) = 2,208$	2	0,026	17,80	0,162	494,3	39,8	4,72
Acésityl-sulfonyl méthane	$\epsilon(d) = 2,207$	8	0,011	14,90	0,122	535,2	54,5	4,85 (c)
$(C_6H_5-SO_2)_2CH_2$	$\epsilon(b) = 2,273$	6	0,019	7,77	0,462	493,3	72,9	4,53
id	$\epsilon(d) = 2,208$	3	0,037	7,85	0,264	443,5	72,9	4,26
$(4-FC_6H_4SO_2)_2CH_2$	$\epsilon(d) = 2,207$	0	0,020	4,11	0,307	288,6	72,5	3,25
$(4-ClC_6H_4SO_2)_2CH_2$	$\epsilon(d) = 2,207$	6	0,017	3,88	0,317	302,3	82,8	3,28
$(4-NO_2C_6H_4SO_2)_2CH_2$	$\epsilon(d) = 2,208$	4	0,017	3,45	0,357	287,9	86,0	3,14
$(3-ClC_6H_4SO_2)_2CH_2$	$\epsilon(d) = 2,207$	6	0,017	5,98	0,327	427,5	82,8	4,11
$(C_6H_5SO_2)_3CH$	$\epsilon(b) = 2,273$	9	0,014	4,82	0,475	482,8	106,1	4,29
id	$\epsilon(d) = 2,207$	5	0,006	6,05	0,260	520,9	106,1	4,50
$(4-FC_6H_4SO_2)_3CH$	$\epsilon(d) = 2,207$	6	0,007	3,34	0,312	362,4	105,4	3,55
$(4-ClC_6H_4SO_2)_3CH$	$\epsilon(b) = 2,272$	5	0,002	3,1	0,484	422,0	120,9	3,83
id	$\epsilon(d) = 2,207$	0	0,020	3,36	0,347	395,8	120,9	3,67

(a) - Constante diélectrique du solvant ayant servi effectivement à faire les solutions

b benzène ; d dioxane

(b) - Valeurs arrondies

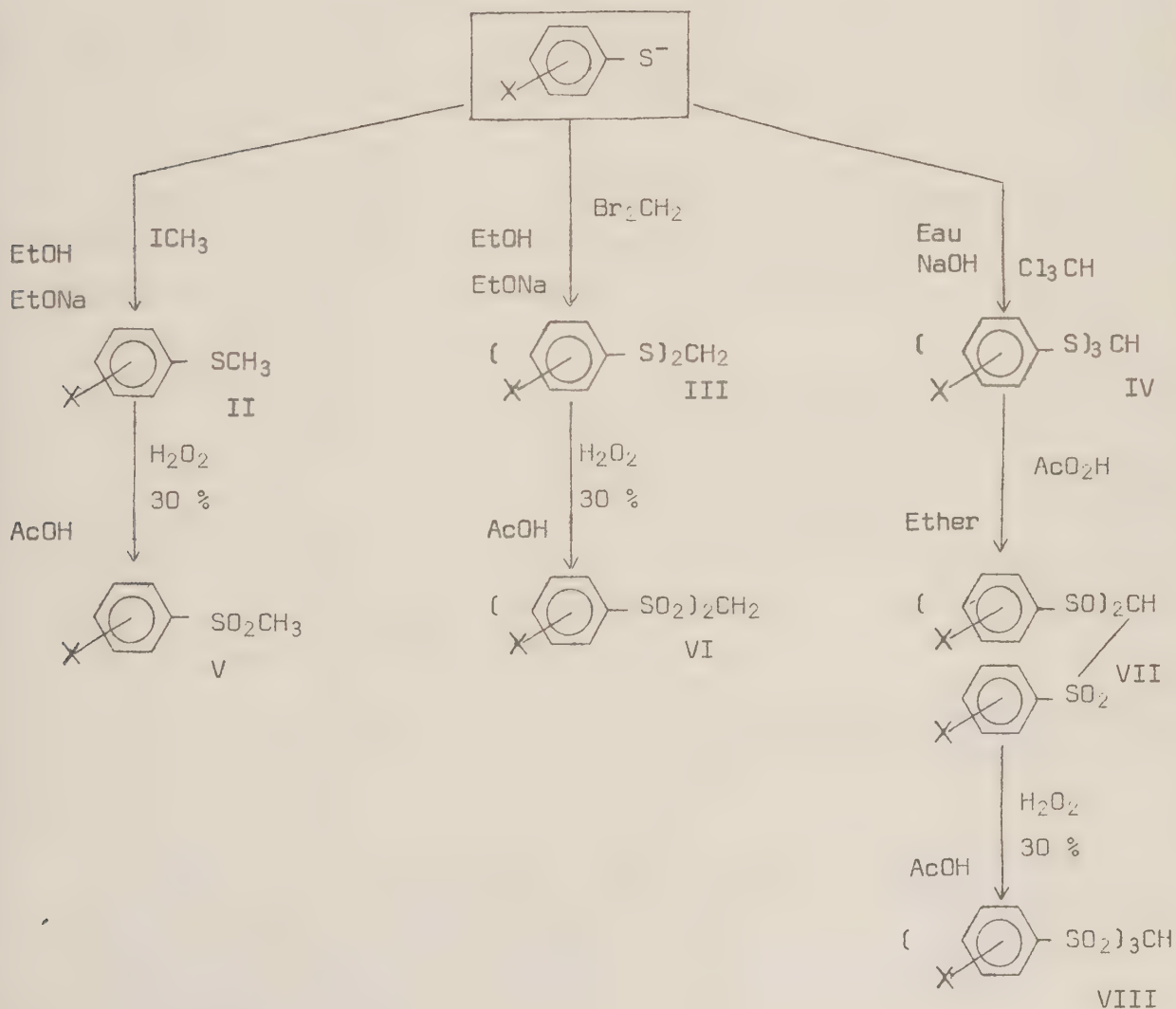
(c) - 4,79 D en solution benzénique (5)

DEUXIEME CHAPITRE

M E T H O D E S D E P R E P A R A T I O N

I - Principes des préparations :

Les principes de préparations utilisés ne sont pas originaux, nous avons cependant mis au point, pour chaque famille de composés étudiés, une méthode d'obtention simple qui se trouve résumée dans le schéma général suivant :



Les préparations de quelques composés font exception à ce schéma, elles sont mentionnées à part.

Comme on peut le remarquer, les tris(phénylsulfonyl)méthanés (VIII) sont obtenus selon une synthèse qui diffère légèrement de celle des bis(phénylsulfonyl)méthanés (VI) et phénylsulfonylméthanés (V).

a) Le mode opératoire ancien, décrit par GABRIEL (6), dans l'eau, a été choisi pour préparer les orthothioéthers (IV). En se plaçant dans les conditions de substitution nucléophile utilisées pour les thioéthers (II) et (III) (alcool absolu + éthylate de soude) la réaction n'est pas simple et donne des substances très difficilement purifiables, vraisemblablement parce que le chloroforme donne lieu simultanément à plusieurs mécanismes dans ce milieu réactionnel.

b) L'oxydation des orthothioéthers (IV) est délicate car ces composés sont rapidement hydrolysés en milieu aqueux acide. En particulier dans le milieu $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ on obtient toujours l'acide sulfonique correspondant au thiophénol de départ.

LAVES (7) utilisait $\text{MnO}_2\text{-K}$ dans le benzène pour la préparation du tris(phénylsulfonyl)méthane, les rendements sont très faibles, nous n'avons pas employé cette méthode. Nous avons été amené à mettre au point une oxydation en deux stades successifs :

1) Le premier stade est effectué en milieu éther anhydre par l'acide péracétique, ce qui évite la coupure des liaisons C-S mais ne conduit pas à un dérivé trisulfoné. On s'arrête à une molécule (VII) contenant deux fonctions sulfoxydes (bande IR entre 1090 et 1070 cm^{-1}) et une fonction sulfone (bandes IR : ν_s vers 1150 - 1160 cm^{-1} et ν_{as} vers 1340 - 1345 cm^{-1}). Les analyses centésimales pour les produits à ce stade de la préparation correspondent d'une façon satisfaisante à une telle molécule.

2) Celle-ci apparaît nettement moins sensible à l'hydrolyse acide et peut être oxydée jusqu'à la trisulfone (VIII) par le mode opératoire décrit pour les disulfones (VI).

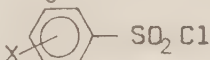
Cette méthode de préparation des gem-trisulfones est d'une application facile. La mauvaise solubilité de certains gem-trisulfures dans l'éther anhydre est le seul facteur qui restreint la généralité de celle-ci. Cela est vrai en particulier pour le tris (4 - nitrophénylthio)méthanés qui n'a

pas pu être oxydé en utilisant les conditions précédentes ou celles préconisées par LAVES (7). Des essais effectués dans l'acétone, le chloroforme ou le tétrahydrofurane se sont avérés infructueux.

II - Modes opératoires pour la préparation des composés étudiés dans la première partie :

1° - Préparation des thiophénols (I) de départ :

Le thiophénol et le chloro-4 thiophénol sont des produits commerciaux. Les bromo-4, méthyl-3 et - 4 thiophénols nous ont été fournis gracieusement à titre d'échantillons de laboratoire par la Société PITT consolidation.

Dans le cas des substituants 4 - F, 4 - OCH₃ et 3,4 -(OCH₃)₂ nous avons opéré par réduction du sulfochlorure  correspondant en utilisant le couple Zn - HCl à 33 % selon une méthode décrite (8a).

Les chloro-3 , bromo-2 et - 3 thiophénols ont été obtenus en faisant réagir l'éthylxanthate de potassium sur le diazoïque de l'aniline substituée correspondante (9). L'emploi d'un système de protection est nécessaire au cours de la réaction car il y a risque d'explosion.

Enfin, nous avons préparé les nitro-4 et amino-4 thiophénols en traitant le parachloronitrobenzène soit par Na₂S₂ (8b) soit par Na₂S (8c).

2° - Préparation des phénylthiométhanés (II) et bis (phénylthio)méthanés (III)

Dans les deux cas il s'agit d'une S-alcoylation qui peut être effectuée selon un mode opératoire identique.

m. o. : On dissout 0,2 mole de thiophénol dans 150 ml d'une solution (2N) d'éthylate de Na dans l'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de bromure de méthylène (ou 0,2 mole de ICH₃). On chauffe à reflux pendant 30 mn. Le bromure de sodium qui a précipité est filtré immédiatement sur verre fritté, le β-disulfure précipite à froid.

Pour le monosulfure il est nécessaire de verser la solution de réaction dans l'eau, le produit attendu se dépose au fond du récipient sous forme d'une huile que l'on distille ensuite ou recristallise.

Les tableaux III-2 et III-3 donnent les constantes physiques des composés isolés purs.

Tableau III-2 :  - SCH₃ isolés purs

Substituants X	Constantes trouvées (° C)	constantes littérature (° C)
H	E ₁₁ = 75°	E ₁₂ = 74,2 (10)
4 - CH ₃	E ₁₁ = 89°5	E ₁₃ = 94 - 95° (11)
4 - F	E ₁₁ = 76 - 77°	E ₁₀ = 74° (12)
4 - Cl	E ₁₁ = 104° 5	E = 170° (13)
4 - Br	F = 37°5 - 38°	F = 38°5 (14)
3 - Br	E ₁₃ = 118°	E ₁₈ = 127 - 128° (14)
2 - Br	E ₁₃ = 126 - 127°	E ₁₃₊₁₄ = 127-129° (14)
4 - OCH ₃	E _{0,3} = 78 - 79°	E ₂₀ = 121 - 122° (14)
4 - NO ₂	F = 72 - 73° (EtOH)	F = 72° (15)

Substituants X	Constantes trouvées (°C)	Constantes littérature (°C)	Formules	C	Analyses H
H	F = 40° (EtOH)	F = 40° (16)			
4,4' - CH ₃	F = 32°	F = 32 (17)			
4,4' - F	F = 10 - 11°	E ₁ = 144-147 (18)			
4,4' - Cl	F = 39 - 39°5	F = 44 - 45° (19)	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ S ₂	* C : 51,83 t : 51,83	3,46 21,29 (S) 3,24 21,50
3,3' - Cl	F = 14°5 - 15°	E _{2,5} = 190-200 (18)			
4,4' - Br	F = 70°5 - 71°	F = 77° (20)	C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ S ₂	* C : 40,02 t : 39,94	2,77 16,44 (S) 2,68 16,61
3,3' - Br	E ₁₀ ⁻⁴ = 155 - 165°		C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ S ₂	* C : 40,02 t : 40,90	2,77 40,96 (Br) 2,82 39,68
2,2' - Br	F = 78 - 79°		C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ S ₂	C : 40,02 t : 40,33	2,77 40,96 2,63 40,75
4,4' - OCH ₃	F = 66 - 67° (EtOH)		C ₁₅ H ₁₆ O ₂ S ₂	C : 61,61 t : 61,78	5,51 21,93 (S) 5,56 21,74
4,4' - NO ₂	F = 178 - 179° (AcOH)	F = 178 - 179° (18)			
3,4 - 3',4' - (OCH ₃) ₂	F = 118°5 - 119°5 (AcOH)		C ₁₇ H ₂₀ O ₄ S ₂	C : 57,97 t : 58,11	5,78 18,19 (S) 5,90 17,90

* Pour vérification

* * Fraichement distillé ce produit se présente sous l'aspect d'un liquide incolore mais brunit rapidement avec le temps. L'analyse effectuée dans un délai supérieur à un mois n'est pas très significative. Les mesures dans l'ultraviolet ont été effectuées immédiatement après purification des composés.

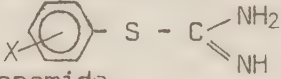
° - Préparation des tris(phénylthio)méthanés (IV) :

a. o. On dissout 0,2 mole de thiophénol dans 100 ml d'une solution aqueuse de soude (0,3 mole). On ajoute 0,1 mole de chloroforme (33 % en excès) goutte goutte. Le mélange est ensuite maintenu à reflux pendant 12 heures. Le solide pâteux qui se dépose à froid est recristallisé dans l'alcool à 95 ° ou l'acide acétique.

Les trisulfures obtenus purs sont consignés dans le tableau III-4.

° - Préparation des tétrakis (phénylthio)méthanés (IX)

Ces composés ne sont pas mentionnés dans le schéma général donné au début du chapitre, parce que leur préparation ne s'intègre pas directement dans celui-ci.

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par ARNDT (21) ; celui-ci consiste à préparer la S-phénylisothiourée  par addition du thiol dans une solution étherée de cyanamide.

Le sel d'isothiuronium obtenu en milieu acide est nitrosé par NO₂K et l'adduct ainsi obtenu est décomposé par une solution d'ammoniaque méthanolique :



Cette méthode fournit des produits faciles à purifier (tableau III-5)

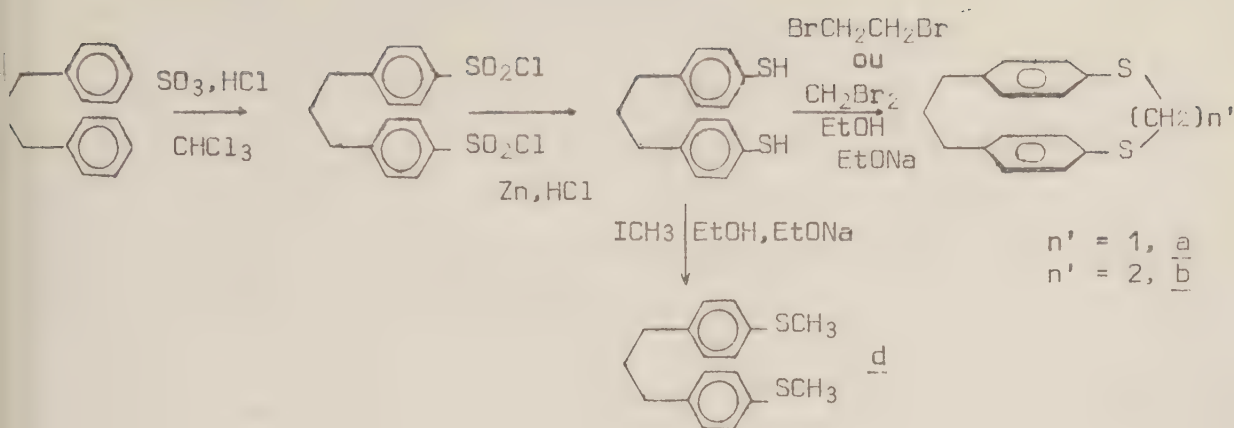
° - Préparation des thioéthers a, b, d :

A notre connaissance ces composés ne sont pas décrits dans la littérature, leur synthèse a été effectuée de la façon suivante :

Tableau III-5 . ()₄ C

Substituants X	F (° C) trouvés	F (°C) littérature	Formules	Analyses C H
H	39 - 40° (EtOH)	39°5 - 40° (6)		
4,4',4'' - CH ₃	110 - 110°5	109 - 111° (22)		
4,4',4'' - F	39°5 - 40°		C ₁₁ H ₁₃ F ₃ S ₃	C : 57,84 3,32 24,38 (S) t : 57,84 3,30 24,54
4,4',4'' - Cl	111 - 112°	111 - 112° (23)		
4,4',4'' - Br	123 - 124°		C ₁₉ H ₁₃ Br ₃ S ₃	C : 39,53 2,27 16,66 (S) t : 39,51 2,21 16,56
2,2',2'' - Br	92 - 93°		C ₁₉ H ₁₃ Br ₃ S ₃	C : 39,53 2,27 41,53 (Br) t : 39,66 2,32 41,45
4,4',4'' - OCH ₃	61 - 62°		C ₂₂ H ₂₀ O ₃ S ₃	C : 61,36 5,15 t : 61,39 5,27
4,4',4'' - NO ₂	175 - 176° (AcOH)		C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₆ S ₃	C : 47,98 2,75 20,23 (S) t : 48,04 2,89 20,01

Substituants X	F (°C) trouvés	F (°C) littérature	Formules	Analyses C H S
H	159 - 159°5 (AcOH)	159° (21)		
4,4',4'',4''' - CH ₃	147 - 145°5 (EtOH)	147° (21)		
4,4',4'',4''' - F	168 - 169° (AcOH)		C ₂₅ H ₁₆ F ₄ S ₄	C : 57,67 3,10 24,63 t : 57,61 3,30 24,34
4,4',4'',4''' - Cl	219 - 220° (EtOH)	212 - 213° (21)		
4,4',4'',4''' - Br	210 - 211° (benzène)		C ₂₅ H ₁₆ Br ₄ S ₄	C : 39,28 2,11 16,78 t : 39,59 2,17 16,70
4,4',4'',4''' - OCH ₃	155 - 156° (AcOH)		C ₂₉ H ₂₈ O ₄ S ₄	C : 61,23 4,96 22,55 t : 61,24 4,88 22,27



- Le disulfochlorure peut être obtenu par sulfonation directe du carbure (préparé selon CRAM (24)) dans le chloroforme (une mole / 1 litre), avec un excès de chlorhydrine sulfurique (390 ml), la température d'addition ne dépasse pas 7° C. Il est recristallisé plusieurs fois dans le cyclohexane. Rendement 82 - 85 %.

Bis (4-sulfochlorure-phényl)-1,3 propane

$C_{15}H_{14}Cl_2O_4S_2$

F = 94 - 96° C

	C	H	Cl	S
Cal :	45,80	3,58	18,02	16,30
Tr :	46,32	3,64	18,40	15,93

I.R. ν_{SO_2} , 1360 cm^{-1} ($CHCl_3$)

- La réduction du disulfochlorure se fait bien par le couple Zn, HCl, en utilisant les proportions définies dans la référence 8a. Le meilleur mode opératoire consiste à dissoudre celui-ci dans un minimum de chloroforme puis à faire une émulsion dans le mélange glace-HCl en agitant fortement. On ajoute ensuite le zinc pulvérulent doucement avec une fine spatule puis termine la réaction en chauffant 2 heures à reflux. La suspension refroidie est extraite à l'éther.

Bis(4-thiol-phényl)-1,3 propane



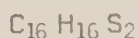
F = 46 - 47°5 (EtOH)

	C	H	S	
Calc :	69,18	6,19	24,62	ν_{SH} 2598 cm^{-1}
Tr :	68,95	6,30	24,48	(CHCl ₃)

Ce produit provoque assez rapidement des allergies cutanées, il doit être manipulé avec précaution.

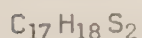
- On cyclise le dithiophénol en présence d'éthylate de soude dans l'éthanol, par addition de cette solution (M/100) à une solution éthanolique (M/10) fortement agitée et maintenue vers 60° C contenant soit du bromure de méthylène soit du dibromo-1,2 éthane.

Les sulfures cycliques a et b sont séparés des sous-produits par chromatographie en couche mince sur gel de silice fluorescent ; dans les chromatogrammes, ils migrent le plus haut (éluant 96 cyclohexane 4 AcOEt) et constituent le plus fort pourcentage des produits présents. La cryoscopie dans le benzène montre qu'il s'agit des monomères. Les rendements après purification ne sont pas supérieurs à 10 %.

dithia-1,3 paracyclophane - (3,3) a

F = 142 - 143° C (EtOH)

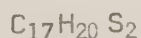
	C	H	S
Calc :	70,54	5,92	23,54
Tr :	69,91	5,91	23,20

dithia-1,4 paracyclophane - (4,3) b

F = 185° - 186° C (EtOH)

	C	H	S
Calc :	71,27	6,33	22,39
Tr :	70,70	6,34	22,05

La méthylation du dithiol par ICH₃ fournit la bis(4-méthylthiophényl)-1,3 propane d



F = 33°5 - 34° C (EtOH)

	C	H	S
Calc :	70,78	6,99	22,23
Tr :	70,82	6,87	22,31

Spectres de R.M.N.

Ceux-ci ont été effectués sur Varian A-60, solvant CDCl_3 , référence interne TMS. Les signaux complexes n'ont pas pu être résolus complètement.

On peut cependant faire les remarques suivantes :

Dans tous les cas, le squelette du diphenyl-1,3 propane donne sensiblement un groupement de signaux identiques :

- les protons aromatiques rappellent un système A_2B_2 (25) centré respectivement vers :

431 Hz (diphenyl 1,3 propane)

463 Hz (disulfochlorure)

426 Hz (dithiol)

419 Hz (composé a)

412 Hz (composé b)

424 Hz (composé d)

- les protons de la chaîne propanique donnent deux signaux distincts.

- un multiplet entre 145 et 180 Hz (4H, $-\text{CH}_2 - \text{Ar}$)

- un signal complexe entre 90 et 140 Hz

(2H, $(\text{H}_2) \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} (\text{H}_2)$)

- enfin des protons non couplés apparaissent sous forme de singulet

à :

201 Hz ($-\text{SH}$, dithiol)

262 Hz ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}$, composé a)

162 Hz ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$, composé b)

142 Hz ($-\text{SCH}_3$, composé d)

6° - Préparation des gem-étheroxydes :

a) les anisoles sont des produits commerciaux redistillés sur petite colonne à bande tournante. Les autres éthers dont les spectres sont

décrits peuvent se préparer d'une manière identique à celle utilisée pour leurs homologues sulfurés.

b) bis (phényloxy) méthanes :

Tableau : III-6

Substituants X en position -4	Constantes trouvées (°C)	Constantes littérature (°C)
H	$E_{10} = 155^{\circ}$	$E = 295$ (26)
CH ₃	$F = 42 - 43^{\circ}$ (EtOH)	$F = 40^{\circ}$ (27)
Cl	$F = 70 - 70^{\circ}5$ (EtOH)	$F = 67 - 69^{\circ}$ (27)

c) tris (phényloxy) méthanes :

Tableau III-7

Substituants X en position -4	Constantes trouvées (°C)	Constantes littérature (°C)
H	$F = 74^{\circ}5 - 75^{\circ}$ (eau-EtOH)	$F = 75^{\circ}$ (28)
CH ₃	$F = 109 - 110^{\circ}$ (EtOH)	$F = 112^{\circ}$ (29)
Cl	$F = 106 - 106^{\circ}5$ (EtOH)	$F = 106^{\circ}$ (30)

III - Modes opératoires pour la préparation des produits étudiés dans la seconde partie :

1°- Préparation des phénylsulfonylméthanés (V) et bis (phénylsulfonyl) méthanes (VI)

n.o. On dissout 0,05 mole du β -disulfure (ou du monosulfure) dans 100 ml d'acide acétique glacial. On ajoute à froid, goutte à goutte, 25 ml d'eau oxygénée à 30 % (ou 12,5 ml pour le monosulfure). On chauffe 2 heures à l'ébullition, puis laisse revenir à la température ambiante, la disulfone (ou la monosulfone) précipite à froid en très jolis cristaux. On utilise soit l'alcool, soit l'acide acétique comme solvant de recristallisation. Ce mode opératoire permet d'obtenir des produits très purs.

Substituants X	F (°C) trouvés (EtOH)	F (°C) littérature	formules	Analyses
H	88 - 88°5	88° (31a)		
4 - CH ₃	86 - 87°	86 - 87° (31 b)		
3 - CH ₃	33 - 34°	34 - 35° (32)		
4 - F	78 - 79°	77 - 78° (12)		
4 - Cl	98 - 99°	96° (31 c)		
4 - Br	104 - 105°	102°5 - 103° (31 d)		
3 - Br	102 - 103°	99 - 101° (35)		
2 - Br	109 - 109°5	108 - 108°5 (31 g)		
4 - OCH ₃	119 - 120°	119 - 120° (c)		
3,4 - (OCH ₃) ₂	117°5 - 118°5		C ₁₂ H ₁₂ O ₄ S	C : 49,98 5,59 t : 49,89 5,47
4 - NH ₂	132 - 133°	133° (31 f)		
4 - NO ₂	142 - 143°	142°5 (31 e)		
* 3 - NO ₂	149 - 149°5	146° (34)		
* 2,4,6 - (CH ₃) ₃	130 - 131°	128°5 - 130° (31)		

* Préparée par nitration directe du phénylsulfonylméthane (34)

* * Obtenue par réaction de FRIEDEL et KRAFTS entre le mésitylène et le méthane sulfochlorure selon une méthode décrite par TRUCE (32)

Substituants X	F (°C) trouvés	F (°C) littérature	Formules	Analyses C H S
H	118 - 119° (EtOH)	118 - 119° (16)		
4,4' - CH ₃	134 - 135° -	135° (17)		
3,3' - CH ₃	99 - 99°5 -		C ₁₅ H ₁₆ O ₄ S ₂	c : 55,53 4,97 19,76 t : 55,34 4,96 20,02
4,4' - F	184°5 - 185°5 (AcOH)		C ₁₃ H ₁₀ F ₂ O ₄ S ₂	c : 46,98 3,03 19,29 t : 46,95 3,20 19,28
4,4' - Cl	188 - 189° -		C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ S ₂	c : 42,74 2,76 t : 42,76 2,83
3,3' - Cl	175 - 176° -		C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ S ₂	c : 42,74 2,76 17,57 t : 42,79 2,68 17,92
4,4' - Br	210 - 211° -		C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ O ₄ S ₂	c : 34,38 2,22 14,12 t : 34,11 2,54 13,71
3,3' - Br	173 - 174° -		C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ O ₄ S ₂	c : 34,38 2,22 35,19 t : 34,67 2,24 34,44
2,2' - Br	190°5 - 191° -		C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ O ₄ S ₂	c : 34,38 2,22 35,19 t : 34,78 2,24 35,09
4,4' - OCH ₃	176 - 177° -		C ₁₅ H ₁₆ O ₆ S ₂	c : 50,54 4,52 17,99 t : 50,68 4,40 18,07
3,4-3',4'-(OCH ₃) ₂	208 - 209° -		C ₁₇ H ₂₀ O ₈ S ₂	c : 49,02 4,84 15,40 t : 49,02 4,80 15,44
* 4,4' - NH ₂	239 - 240° (EtOH)	239 - 240° (36)		
4,4' - NO ₂	228°5 - 229°5 (AcOH)		C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₈ S ₂	c : 40,41 2,60 16,60 t : 40,33 2,43 16,44

Tableau III-9 : 

* peut être obtenue aussi avec une excellente pureté par réduction du composé 4,4'-NO₂ par le couple Fe-HCl

Les sulfones ainsi préparées sont mentionnées dans les tableaux II-8 et III-9. Comme précédemment nous donnons les analyses pour les composés non trouvés dans la littérature.

° - Préparation des tris(phénylsulfonyl)méthanes (VIII) :

1.0. On dissout 0,02 mole de trisulfure dans 200 ml d'éther anhydre. la solution agitée et refroidie de telle sorte que la température reste voisine de 20°, on ajoute goutte à goutte une solution d'acide paracétique de SWERN (37) correspondant à 0,06 mole d'oxygène). le produit d'oxydation précipite peu à peu dans l'éther. On laisse 12 h en contact. Le rendement est quantitatif si la température est restée constante. la molécule de bis(phénylsulfinyl)phénylsulfonylméthane (VII) ainsi obtenue est beaucoup moins sensible à l'hydrolyse acide, elle est oxydée jusqu'au tris(phénylsulfonyl)méthane, selon la méthode donnée pour les β-disulfones. la trisulfone précipite à froid dans l'acide acétique.

° - Préparation des disulfones e, f, g :

L'oxydation des disulfures a, b, d par la méthode décrite pour les tris (phénylsulfonyl)méthanes fournit les sulfones correspondantes avec une pureté très bonne.

dithia-1,3 paracyclophane-(3,3) tétraoxyde-1,1-3,3 (e)



F = 327 - 329° C (EtOH)

	C	H	S
calc :	57,12	4,79	19,06
tr :	57,33	4,81	19,12

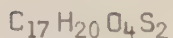
dithia-1,4 - paracyclophane - (4,3) tétraoxyde-1,1 - 4,4 (f)



F > 370°C (AcOH)

	C	H	S
calc :	58,26	5,18	18,30
tr :	57,84	5,18	18,10

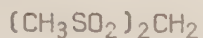
Bis - (4-méthylsulfonylphényl)-1,3 propane (g)



F = 137°5 - 138°C (EtOH)

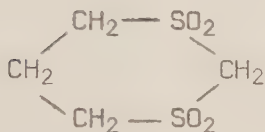
	C	H	S
Calc :	57,93	5,72	18,19
Tr :	57,54	5,72	18,33

Les constantes des β -disulfones aliphatiques étudiées dans le chapitre consacré aux infrarouges sont les suivantes :



F = 145 - 146°C (EtOH)

F_{lit.} = 145°C (38)



F_{dec} = 312 - 313° C

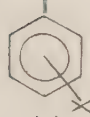
F_{lit. dec.} > 300° C (31 h)

Ce dernier composé a été préparé par oxydation du 1,3-dithiane à partir d'un échantillon aimablement fourni par G. DAUPHIN.

F = 53 - 54°

F_{lit.} = 53 - 54°C (39)

D'une façon générale les points de fusion ont été déterminés au microscope Reichert .

Tableau III-10 :  X SO_2CH_3

Substituents X	F (°C) trouvés	F (°C) litt.	formules	Analyses		
				C	H	S
H	215 - 216° (EtOH)	215° (7)				
4,4',4'' - CH ₃	225 - 226° -		C ₂₂ H ₂₂ O ₆ S ₃	C : 55,21 t : 55,23	4,63 4,72	20,10 19,99
4,4',4'' - F	245 - 246° -		C ₁₉ H ₁₃ F ₃ O ₆ S ₃	C : 46,52 t : 46,69	2,67 2,65	19,61 19,50
4,4',4'' - Cl	245 - 246° -		C ₁₉ H ₁₃ Cl ₃ O ₆ S ₃	C : 42,53 t : 42,27	2,54 2,42	17,77 17,78
4,4',4'' - Br	256 - 257° (AcOH)		C ₁₉ H ₁₃ Br ₃ O ₆ S ₃	C : 33,89 t : 34,15	1,94 1,98	14,29 14,06
2,2',2'' - Br	≈ 325° -		C ₁₉ H ₁₃ Br ₃ O ₆ S ₃	C : 33,89 t : 33,70	1,94 1,80	35,61 (Br) 35,45
4,4',4'' - OCH ₃	167 - 168° (EtOH)		C ₂₂ H ₂₂ O ₉ S ₃	C : 50,18 t : 50,22	4,21 4,02	18,27 18,16

BIBLIOGRAPHIE

(partie expérimentale)

- 1 - I.F. HALVERSTADT et W.D. KUMLER - J. amer. chem. Soc, 1942, 64, 2988
- 2 - H. LUMBROSO et D.M. BERTIN - Bull. Soc. chim. 1966, 352
- 3 - A.L. COPE, D.E. MORRISON et L. FIELD, J. amer. chem. Soc, 1950, 72, 64
- 4 - A.I. VOGEL, M.T. CRESSWELL, G.H. JEFFERY et J. LEICESTER, J. chem. Soc
1952, 514
- 5 - H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. chim. 1955, 1179
- 6 - S. GABRIEL, Ber. 1887, 10, 185
- 7 - E. LAVES, Ber. 1892, 25, 348
- 8 - Collection HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem
Stuttgart, 4ème ed., T9
a) p. 31 b) p.26 c) p.8
- 9 - F.G. BORDWELL et H.M. ANDERSEN, J. amer. chem. Soc, 1953, 75, 6019
- 10 - L. KAHOVEC et A.W. REITZ, Monatsch. chem. 1936, 69, 363
- 11 - D.S. TARBELL, D.K. FLDISHIMA et H. DAM, J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 1643
- 12 - H. ZAHN et H. ZUBER, chem. Ber. 1953, 86, 172
- 13 - K. BRAND et W. GROEBE, J. Prak chem. 1924, 108, 2
- 14 - H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. chim. 1957, 311
- 15 - P. OXLEY, M.W. PARTRIDGE, T.D. ROBSON et W.R. SHORT, J. chem. Soc.
1946, 763
- 16 - E. FROMM, Ann. chem. 1889, 253, 161
- 17 - ibid 1912, 394, 348
- 18 - R.F. BROOKES, J.E. CRANHAM, W.A. CUMMINGS, D. GREENWOOD et H.A. STEVENSON
J. Sc. Food Agr. 1957, 8, 31
- 19 - H.E. FAITH, J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 837
- 20 - E. KOENIGS et A. WYLEZICH, J. Prak chem. 1931, 132, 24
- 21 - F. ARNDT, Ann chem. 1913, 396, 1
- 22 - ibid 1911, 384, 338
- 23 - ibid 1913, 396, 18
- 24 - D.J. CRAM et H. STEINBERG , J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 5691

- 25 - P.F. COX, J. amer. chem. Soc. 1963, 85, 380
- 26 - P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, Bull, Soc. chim, 1932, 824
- 27 - R.L. METCALF, J. Econ. Ent. 1948, 41, 875
- 28 - H. BAINES et J.E. DRIVER, J. chem. Soc. 1924, 907
- 29 - K.V. AUWERS et HESSENLAND, Ann. chem. , 1907, 352, 273
- 30 - H. GILMAN et G. WILDER, J. amer. chem. Soc, 1955, 77, 6644
- 31 - Collection Beilsteins Handbuch der organischen Chemie
a) 6, 297 b) 6, 417 c) 6, II, 297
d) 6, I, 151 e) 6, II, 309 f) 13, II, 297
g) 6, III, 1046 h) 19, II,4
- 32 - W.E. TRUCE et C.W. VRIESEN, J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 5032
- 33 - C.M. SUTER et H.L. HANSEN , J. amer. chem. Soc, 1932, 54, 4100
- 34 - R.F. TWIST et S. SMILES, J. chem. Soc. 1925, 1249
- 35 - E.A. NODIFF, S. LIPSCHUTZ, P.N. CRAIG et M. GORDON, J. org. chem. 1960, 25, 60
- 36 - H. HEYMANN et L.F. FIESER, J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 1979
- 37 - D. SWERN, J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 412
- 38 - E.H. HOLST et W.C. FERNELIUS, J. org. chem. 1958, 1881
- 39 - D. SEEBACK, R.N. JONES et E.J. COREY, J. org. chem. 1968, 33, 300

DEUXIEME THESE

"La transition vibronique $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ du benzène".

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67 750 du 29 août 1967)

Clermont-Fd, le 9 décembre 1968.

LE DOYEN,



J. SAUREL.

